

















JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1855.

ZWEITER BAND.

LEIPZIG 1855.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

FÜNF UND SECHZIGSTER BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

BERLÉ, DOLLFUS, FRANKLAND, HERMANN, v. KOBELL,
C. G. LEHMANN, LÖWE, LÖWIG, MARX, NEUBAUER,
PETZHOLDT, PUGH, REINDEL, RITTHAUSEN,
TH. SCHEERER, SCHEIBLER, SCHÖNBEIN,
SCHWEIZER, SONNENSCHEIN.

Mit 2 Steindrucktafeln.

LEIPZIG 1855.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

I n h a l t

des fünf und sechzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes und zweites Heft.

Drittes und viertes Heft.

Fünftes Heft.

Sechstes Heft.

Siebentes und achtes Heft.

I.
Agrikulturchemische Untersuchungen.

Von
Dr. H. Ritthausen.

(Im Auszuge aus dem 3ten und 4ten Berichte der landwirthschaftl. Versuchsstation Möckern vom Verf. mitgetheilt.)

I. Chemische Untersuchung der Runkelrübe.

a) Einfluss des Blattens auf die Zusammensetzung der Runkelrübe.

Im mittleren Deutschland insbesondere pflegen die Landwirthe schon von Mitte August an die äusseren Blätter des Rübenkopfes abzunehmen, um sie als Futter zu verwenden. Schon mehrmals hat man beobachtet, dass dadurch die Entwicklung der Rübe gehemmt und in Folge dessen die Quantität der Ernte vermindert wird. Versuche, welche im Jahre 1853 in Möckern angestellt wurden, um über den nachtheiligen Einfluss des Blattens auf die Quantität und Qualität der Runkelrüben weitere und bestimmtere Aufklärung zu erhalten, ergaben, dass unter den vorhandenen Verhältnissen das Gesammtgewicht der gegen Ende October bewirkten Ernte in Folge des Blattens um $^1/_5$ vermindert worden war. Zur chemischen Untersuchung wurden zwei nach Form und Wachsthumsverhältnissen sehr verschiedene Rübensorten verwendet: eine fast kugelrunde, hellrothe, völlig in der Erde wachsende Rübe mit weissem Fleische und eine lange, walzenförmige, hellrothe, wenigstens zur Hälfte über der Erde wachsende Sorte, ebenfalls

mit weissem Fleische. Diese Rüben waren auf den betreffenden Versuchsflächen am 19. August und Mitte Septbr geblattet worden. Ende October, bei der Ernte, wurden von den geblatteten und nicht geblatteten je 3 Stück von mittlerer Grösse zur Analyse ausgewählt.

Gewicht der angewendeten Rüben.

Geblattet.			Ungeblattet.		
Runde Rübe.	1. 1758	Grm.	Runde Rübe.	1. 2290	Grm.
	2. 2213	„		2. 1648	„
	3. 1415	„		3. 1877	„
Lange Rübe.	1. 1748	„	Lange Rübe.	1. 1850	„
	2. 2074	„		2. 1505	„
	3. 1086	„		3. 1505	„

Zur Analyse wurden alle 3 Rüben der betreffenden Sorte in der Art verwendet, dass man sie von oben nach unten durchschnitt, eine ganze Scheibe aus der Mitte herausnahm und von dieser einen Längs- und Querstreifen zur Untersuchung bestimmte. Die Quantität des Zuckers ist durch Behandlung der getrockneten Rüben mit Alkohol von 0,86 spec. Gewicht ermittelt und die Menge der gleichzeitig ausgezogenen Mineralbestandtheile ebenfalls bestimmt und abgerechnet worden.

Procentische Zusammensetzung der Rüben im frischen Zustande

	Runde geblattet. p. C.	Runde ungeblatt. p. C.	Lange geblatt. p. C.	Lange ungebl. p. C.
Trockensubstanz	10,506	10,185	10,446	12,518
Wasser	89,494	89,815	89,554	87,482
Holzfaser	0,869	0,843	0,936	1,004
Asche	1,010	1,050	0,943	1,125
Zucker	5,076	6,183	4,594	5,365
Pectin, Gummi etc.	2,604	1,090	3,201	4,024
Stickstoffhalt. Substanz	0,937	1,019	0,772	1,000
Wasser	89,494	89,815	89,554	87,482
Verhältniss zwischen der stickstoffhaltigen und stickstofffreien Nährsubstanz:	1 : 8,2	1 : 7,14	1 : 10,11	1 : 9,39
Verhältniss zwischen der Holzfaser und der Gesammtmenge der Nährstoffe:	1 : 9,84	1 : 9,94	1 : 10,35	1 : 9,15

Procentische Zusammensetzung der Rüben im wasserfreien Zustande.

	Rund geblatt. p. C.	Rund ungebl. p. C.	Lang gebl. p. C.	Lang ungebl. p. C.
Holzfaser	8,27	8,28	9,16	8,02
Asche	9,61	10,38	9,03	8,98
Zucker	48,32	60,71	43,99	42,85
Pectin, Gummi	24,87	10,72	30,42	32,18
Proteïnsubstanz	8,93	9,91	7,40	7,97

Aus diesen Analysen geht hervor, dass das wiederholte Abnehmen der Blätter nicht nur auf die Quantität der Rübenernte von Einfluss ist, sondern auch auf deren Qualität.

a. Bei der runden, *völlig in der Erde wachsenden Rübe* ist:

1) die procentische Menge der stickstoffhaltigen Verbindungen in den frischen und wasserfreien Rüben in Folge des Blattens deutlich vermindert worden;

2) der Zuckergehalt ist in der frischen, wie in der wasserfreien Substanz der ungeblatteten Rüben grösser, als in den geblatteten;

3) auf den gesammten Nahrungswerth dieser Rübensorte scheint das Blatten insofern nicht nachtheilig eingewirkt zu haben, als die Menge der festen Bestandtheile in beiden, den geblatteten und nicht geblatteten Rüben, fast gleich ist.

b. Bei der langen, grossentheils *über dem Boden wachsenden Rübe* ist:

1) die Menge der stickstoffhaltigen Substanzen durch Abblatten vermindert worden, obwohl in geringerem Grade, als bei der anderen Varietät;

2) auf alle übrigen einzelnen Bestandtheile, selbst auf den Zucker, hat das Blatten keinen Einfluss ausgeübt;

3) die Gesammtmenge der festen Bestandtheile hat sich jedoch fast um $^1/_6$ verringert, womit der Futterwerth um $^1/_6$ erniedrigt worden ist.

Die genannten beiden Rübenvarietäten werden demnach nicht in völlig gleicher Weise durch das Blatten in ihrer Zusammensetzung verändert.

b) Einfluss der Grösse der Runkelrüben auf deren Zusammensetzung.

1. Runde, rothe, völlig in der Erde wachsende Rübe.

Von vier verschiedenen Grössen wurden je 3 Rüben in der oben angeführten Weise im December 1853 der chemischen Untersuchung unterworfen. Die Rüben, welche in einem verschlossenen, mit denselben ganz angefüllten Keller aufbewahrt worden waren, zeigten nicht die geringste Veränderung und hatten ein ganz frisches Aussehen.

	I.	II.	III.	IV.
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Durchschnittliches Gewicht einer Rübe	2196	1463	988	643
	p. C.	p. C.	p. C.	p. C.
Holzfaser	0,890	0,930	1,076	0,941
Asche	0,936	0,945	0,912	0,825
Zucker	4,856	5,547	6,123	5,937
Pectin, Gummi etc.	2,813	1,877	4,384	3,580
Proteïnsubstanz	0,726	0,741	0,608	0,677
Wasser	89,777	89,960	86,897	88,040
Verhältniss zwischen der stickstoffhaltigen und stickstofffreien Nährsubstanz.	1:10,53	1:10,02	1:17,28	1:14,06
Verhältniss zwischen der Holzfaser und der Gesammtmenge der Nährstoffe.	1:9,43	1:8,78	1:10,33	1:10,83

Auf wasserfreien Zustand berechnet, ist die Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.
Holzfaser	8,70	9,26	8,21	7,87
Asche	9,16	9,41	6,96	6,90
Zucker	47,50	55,25	46,73	49,64
Pectin, Gummi etc.	27,60	18,84	33,47	30,02
Proteïnsubstanzen	7,04	7,24	4,63	5,57

Die Rüben waren sämmtlich geblattet worden. Vergleicht man die gefundene Zusammensetzung mit den oben mitgetheilten Resultaten, so ergiebt sich eine fast vollkommene Uebereinstimmung der beiderseitigen Untersuchungen. Es bestehen jedoch einige Unterschiede, welche von der verschiedenen Bearbeitung des Bodens, auf welchem die Rüben cultivirt wurden, herrühren.

	Durchschn.-Gewicht der Rübe.	Trockensubstanz.	Asche. Frisch.	Asche. Trocken.	Proteïnverbindungen. Frisch.	Proteïnverbindungen. Trocken.
	Grm.					
›blattet (s. oben)	1795	10,506	1,010	9,61	0,937	8,93
Grösse	2196	10,223	0,936	9,16	0,728	7,04
„	1463	10,040	0,945	9,41	0,741	7,24
„	988	13,103	0,912	6,96	0,608	4,63
„	643	11,960	0,825	6,90	0,677	5,57

Die Rüben, welche zur Ermittlung des Einflusses, den s Blatten auf die Qualität der Ernte ausübt, benutzt ırden, enthielten fast genan dieselbe Menge an Trockenbstanz, wie die Rüben erster und zweiter Grösse, dagen sind sie reicher an Mineralbestandtheilen und an oteïnsubstanzen. Ohne Zweifel ist diese Verschiedenheit ıdurch bedingt, dass jene auf einer Abtheilung des Feldes ›wachsen waren, welches man im Herbst zuvor 18 Zoll ›f umgegraben und gepflügt und stark gedüngt hatte. ie hier untersuchten Rüben von verschiedenen Grössen aren dagegen auf einer gleichfalls gedüngten, aber nur gewöhnlicher Weise bearbeiteten Stelle desselben Feldes ›erntet.

2. Rothe, lange, zur Hälfte über dem Boden wachsende Rüben.

Von dieser Sorte wurden zur weitern Untersuchung ır kleine Rüben verwendet, da die grössern derselben rt schon früher ihrer Zusammensetzung nach bestimmt orden waren. Zur Vergleichung sind die Resultate beider nalysen hier zusammengestellt.

	Grosse R.		Kleine R.	
	Frisch. Grm.	Trocken.	Frisch. Grm.	Trocken.
Durchschnittliches Gewicht d. Rübe	1636	—	366	—
	p.C.	p.C.	p.C.	p C.
Trockensubstanz	10,446	—	14,17	-
Wasser	89,554		85,83	
Asche	0,933	9.03	0,913	6,443
Holzfaser	0,936	9,16	1,486	10,486
Zucker	4,594	43,99	8,766	61,846
Pectin etc.	3,201	30,42	2,209	15,604
Proteïnsubstanz	0,772	7,40	0,796	5,621

	Gr. R.	Kl. R.
Verhältniss zwischen der stickstoffhaltigen und stickstofffreien Nährsubst.	1: 9,39	1:13,79
Holzfaser und der Gesammtmenge der Nährstoffe	1:10,35	1: 7,92

3. Die schlesische Zuckerrübe.

Das Feld, auf dem diese Rübe erbaut wurde, hatte eine schwache Mistdüngung erhalten und war in seinen übrigen Bodenverhältnissen dem ähnlich, auf welchem die Futterrüben wuchsen.

Es wurden von dieser Rübe 3 Grössen analysirt.

	I. Grm.	II. Grm.	III. Grm.
Durchschnittliches Gewicht einer Rübe	1060	522	243
	p.C.	p.C.	p.C.
Trockensubstanz	18,231	17,928	20,472
Wasser	81,769	82,072	79,528
Asche	0,944	0,836	0,881
Holzfaser	1,364	1,258	1,523
Zucker	11,213	11,313	12,073
Pectin etc.	3,864	3,693	5,091
Stickstoffhaltige Subst.	0,846	0,828	0,904
Verhältniss zwischen den stickstoffhaltigen und stichstofffreien Nährstoffen:	1:17,82	1:18,24	1:18,99
Verhältniss zwischen der Holzfaser und der Gesammtmenge der Nährstoffe:	1:11,05	1:11,93	1:11,27

Zusammensetzung im wasserfreien Zustande:

Asche	5,180	4,664	4,305
Holzfaser	7,481	7,017	7,439
Zucker	61,170	63,114	58,975
Pectin etc.	21,529	20,585	24,863
Proteïnsubst.	4,640	4,620	4,118

Aus den mitgetheilten Analysen lassen sich in Hinsicht des Einflusses der Grösse der Rüben auf deren chemische Constitution für alle 3 Varietäten folgende Schlüsse ziehen:

1. Der procentische Gehalt der frischen Rübe an Trockensubstanz steigt mit der Abnahme des Gewichts; die kleinern Rüben enthalten mehr Trockensubstanz als die grössern.

2. Im Verhältniss zur Gesammtmenge der Trockensubstanz enthalten die kleinen Rüben weniger Mineralstoffe und Proteïnsubstanzen, als die grössern Rüben. Es erhöht sich daher der Nahrungswerth der frischen Rübe nicht genau in dem Verhältniss, als die Trockensubstanz steigt, sondern etwas langsamer.

3. Die procentische Menge des Zuckers steigt in der frischen Rübe mit der Zunahme an Trockensubstanz, und zwar bei den in der Erde wachsenden Sorten ziemlich in geradem Verhältniss zu der Trockensubstanz, während der Zuckergehalt bei den theilweise über der Erde wachsenden Varietäten in den kleinern Rüben verhältnissmässig höher sich erhebt.

4. Die Menge der Holzfaser scheint gleichmässigen Schwankungen nicht unterworfen zu sein.

5. Man kann der chemischen Zusammensetzung nach im Allgemeinen nur 2 Grössen unterscheiden, grosse Rüben von 3—5 Pfund, kleine Rüben unter 2 Pfd. an Gewicht. Der Nahrungswerth der kleinern verhält sich unter diesen Voraussetzungen zu dem der grössern wie 5 : 6, d. h. 5 Pfd. der erstern bringen denselben Nähreffect hervor, wie 6 Pfd. der letztern.

6. Bei Ausführung von vergleichenden Rübenanalysen scheint die Berücksichtigung der Grösse der untersuchten

Exemplare nicht ganz gleichgültig, insofern namentlich die Asche und die Proteïnsubstanzen mit der verschiedenen Grösse bestimmte Veränderungen erleiden.

II. Chemische Zusammensetzung des rothen und schwedischen Klees (*Trif. pratense* und *Trif. hybridum*) in verschiedenen Vegetations-Perioden.

Die von Wolff 1853 angestellten Untersuchungen*) führten zu dem Ergebniss, dass der schwedische Klee (*T. hybridum*) langsamer sich entwickelt, als der Rothklee, daher dann nach längerer Zeit einen leichtverdaulichen und schmackhaften Zustand besitzt, wenn dieser aufgehört hat, ein wohlschmeckendes und sehr nutzbares Futter für die Thiere abzugeben; dass ferner die oft beobachtete Verminderung des Nahrungswerthes, welche beim Rothklee nach Beginn der Blüthe eintritt, darin begründet ist, dass von dieser Zeit an eine rasche Zunahme der Pflanze an Holzfaser stattfindet; mit der Vermehrung der Holzfaser nimmt die Verdaulichkeit und Schmackhaftigkeit des Futters fortwährend ab. — Ich habe die Untersuchung dieser beiden Kleespecies 1854 fortgesetzt; die zu den Analysen verwendeten Kleeproben stammten von Feldern, auf welchen sich der Klee sehr üppig entwickelt hatte.

α) Zusammensetzung des rothen Klees.

Den 23. Mai. Jung.

	Blätter.	Stengel.	Ganze Pflanze. Frisch.	Ganze Pflanze. Heutrocken.
Wasser	80,899	87,769	83,915	16,00
Asche	2,038	1,223	1,451	7,58
Holzfaser	3,125	3,685	3,874	20,23
Stickstofffr. Subst.	7,048	5,535	6,760	35,30
Proteïnsubst.	6,9	1,788	4,010	20,89

*) 3ter Bericht der landwirthschaftl. Versuchsstation Möckern. Leipzig 1854.

Den 2. Juni. Blüthenköpfe hervortretend.

	Blätter.	Stengel.	Ganze Pflanze. Frisch.	Heutrocken.
Wasser	—	—	82,805	16,00
Asche	—	—	1,648	8,04
Holzfaser	—	—	5,169	25,25
Stickstofffr. Subst.	—	—	7,393	36,12
Proteïnsubst.	—	—	2,987	14,59

Den 22. Juni. Volle Blüthe.

Wasser	74,201	87,322	79,484	16,00
Asche	2,775	1,188	1,57	6,42
Holzfaser	4,287	7,465	6,777	27,75
Stickstofffr. Subst. } Proteïnsubst. }	18,687	9,028	8,919	36,52
			3,250	13,31

β) *Schwedischer Klee.*

Den 19. Mai. Ganz jung.

Wasser	74,87	85,12	80,33	16,00
Asche	1,82	1,34	1,73	7,36
Holzfaser	3,9	4,07	3,81	16,28
Stickstofffr. Subst.	10,52	7,26	8,45	36,12
Proteïnsubst.	8,09	2,21	5,68	24,24

Den 2. Juni.

Wasser	—	—	83,0	16,00
Asche	—	—	1,56	7,7
Holzfaser	—	—	4,45	21,96
Stickstofffr. Subst.	—	—	7,43	36,77
Proteïnsubst.	—	—	3,56	17,57

Den 22. Juni. Volle Blüthe.

Wasser	74,69	84,84	82,83	16,00
Asche	2,16	1,08	1,47	7,2
Holzfaser	4,82	6,88	5,51	26,97
Stickstofffr. Subst.	9,43	6,25	7,27	35,32
Proteïnsubst.	8,90	1,95	2,92	14,31

Den 10. Juli. Ende der Blüthe.

Wasser	80,25	16,00
Asche	1,46	6,2
Holzfaser	8,58	36,51
Stickstofffreie Substenzen	6,72	28,59
Proteïnsubstanzen	2,99	12,7

Den 28. August. Saamenklee.

	Ganze Pflanze. Frisch.	Heutrocken.
Wasser	15,76	16,00
Asche	3,93	3,92
Holzfaser	48,83	48,69
Stickstofffreie Substanzen	21,25	21,18
Proteïnsubstanzen	10,23	10,21

Aus den Analysen der Stengel und Blätter ergiebt sich:

1) dass die Blätter stets bedeutend *reicher an Trockensubstanz* sind, als die Stengel;

2) dass die Blätter in allen Vegetationsperioden durch einen *hohen Gehalt an stickstoffhaltigen Substanzen* ausgezeichnet sind; diese bilden fast immer den dritten Theil der gesammten Trockensubstanz der Blätter;

3) dass die Stengel, Stiele etc. mit der weitern Entwicklung der Pflanze fortwährend sehr beträchtlich an Holzfaser zunehmen, — in viel höherem Grade, als die Blätter, — womit ihr Gehalt an Nährstoffen stetig sinkt, die Blätter ändern sich nur wenig in ihrer Zusammensetzung, sie bewahren bis in die letzten Entwicklungsstufen fast unverändert ihren hohen Nahrungswerth;

4) die Zunahme der Pflanze an Blättern und Stengeln schreitet nicht in gleichem Verhältniss fort, sondern die Stengel nehmen mehr an Masse zu, als jene. Die Verhältnisse zwischen den genannten Theilen der Pflanze in den verschiedenen Perioden der Vegetation fand ich:

	Rother Klee.	Blätt. : Steng.	Schwedischer Kl.	Blätt. : Steng. : Blüth.
Ganz jung	d. 23. Mai	1 : 3,5	d. 19. Mai	1 : 1,7
Anf. d. Blüthe	„ 2. Juni	1 : 3,3	„ 2. Juni	1 : 2,9
Volle Blüthe	„ 12. „	1 : 3,9	„ 22. „	1 : 3,9 : 0,29
Ende d. Blüthe			„ 12. Juli	1 : 6,3 : 0,82

Die Veränderungen in der Zusammensetzung der ganzen Pflanzen bei ihrer fortschreitenden Entwicklung lassen sich nach folgenden Verhältnisszahlen leicht übersehen:

Verhältniss der stickstoffhaltigen Bestandtheile zu den stickstofffreien.

Rother Klee.		Schwedischer Klee.	
Den 23. Mai	1 : 1,68	den 19. Mai	1 : 1,49
„ 2. Juni	1 : 2,47	„ 2. Juni	1 : 2,09
„ 12. „	1 : 2,74	„ 22. „	1 : 2,5
		„ 10. Juli	1 : 2,25
		„ 28. August	1 : 1,85

Verhältniss der Holzfaser zur Gesammtmenge der Nährstoffe.

Den 23. Mai	1 : 2,78	den 19. Mai	1 : 3,7
„ 2. Juni	1 : 2,0	„ 2. Juni	1 : 2,47
„ 12. „	1 : 1,8	„ 22. „	1 : 1,85
		„ 10. Juli	1 : 1,1
		„ 28. August	1 : 0,64

Die Nahrungswerthe, in Heuwerthen ausgedrückt, sind, nach Wolff's Methode auf das Verhältniss der stickstoffhaltigen Bestandtheile zu den stickstofffreien = 1 : 3 berechnet, folgende:

	Bother Klee.			Schwed. Klee.	
	Frisch.	Heutrocken*)		Frisch.	Heutrocken*)
d. 23. Mai	333	73	d. 19. Mai	255	53
d. 2. Juni	415	85	„ 2. Juni	350	73
d. 12. „	377	92	„ 22. „	437	88
			„ 10. Juli	546	125
			„ 28. Aug.	—	224

Die Verhältnisse der stickstoffhaltigen Bestandtheile zu den stickstofffreien zeigen:

1) dass die Kleepflanze in ihrer Jugend sowohl nach ihrer procentischen Zusammensetzung, als nach ihrem absoluten Gewicht die grösste Menge stichstoffhaltiger Substanzen enthält;

2) dass bei der weitern Entwicklung die Vermehrung der stickstoffhaltigen und stickstofffreien Substanzen nicht in demselben Verhältniss fortschreitet; die letzteren vermehren sich viel bedeutender, als jene, und es steigt das Verhältniss zu Gunsten der stickstofffreien fortwährend,

*) Mit 16 p. C. Wasser.

bis es bei der vollen Blüthe *das Maximum* erreicht. Schon aus der procentischen Zusammensetzung ist dies deutlich zu erkennen, noch deutlicher aber treten die gedachten Beziehungen hervor, wenn man von einer bestimmten Fläche den Ertrag an den einzelnen Substanzen berechnet. Nimmt man an, dass der untersuchte Rothklee pr. sächs. Acker gegeben habe am 23. Mai 20 Ctr., den 2. Juni 40 Ctr., den 12. Juni 60 Ctr. Kleeheu (mit 16 p. C. Wasser), so wurden producirt:

	Stickstoffhalt. Subst.	Stickstofffr. Subst.
den 23. Mai	458 Pfd.	777 Pfd.
„ 2. Juni	632 „	1589 „
„ 12. „	878 „	2410 „

Absolute Zunahme = 1 : 1,38 : 1,91; 1 : 2,03 : 3,1.

3) Nach dem Eintritt der vollen Blüthe ist die Production an Pflanzensubstanz um Vieles geringer, als früher; die Proteïnverbindungen vermehren sich wenig oder gar nicht, die stickstofffreien Nährstoffe bilden sich nicht in der sonstigen Menge, dagegen wächst die Menge der Holzfaser noch sehr beträchtlich. Ist der Ertrag des schwedischen Klees pr. sächs. Acker den 19. Mai 20 Ctr., den 2. Juni 40 Ctr., den 22. Juni 60 Ctr., den 10 Juli 70 Ctr., so werden producirt:

	Stickstoffhalt. Subst.	Stickstofffreie.	Holzfaser.
d. 19. Mai	533 Pfd.	794 Pfd.	348
d. 2. Juni	773 „	1617 „	966
d. 22. „	944 „	2409 „	1780
d. 10. Juli	944 „	2201 „	2821

Absolute Zunahme
= 1:1,41:1,77; = 1:2,12:3,05:2,76; = 1:2,78:5,11:8,11.

4) Man kann hiernach 3 Perioden im Leben der Kleepflanze, ihrer chemischen Zusammensetzung nach, unterscheiden: eine erste Periode, die Jugend; sie ist charakteri sirt durch den Reichthum der Pflanze an Proteïnverbindungen; eine zweite Periode, die Zeit etwa bis zur vollen Blüthe, wird durch die enorme Zunahme der Pflanze an stickstofffreien Substanzen bezeichnet; die dritte Periode endlich, die Zeit von der vollen Blüthe bis zur Reife, ist

dadurch ausgezeichnet, dass die Pflanze vorzugsweise Holzfaser bildet.

5. Die oben angeführten, aus den Analysen berechneten Nahrungswerthe zeigen endlich, wie Wolff bereits gefunden hat, dass der schwedische Klee im lufttocknen Zustande in allen Vegetationsperioden einen höhern Nahrungswerth besitzt, als der Rothklee, dass er viel langsamer, als dieser, sich entwickelt, und auch in der vollen Blüthe noch einen hohen Grad an Schmackhaftigkeit und Verdaulichkeit bewahrt.

Die chemische Zusammensetzung des Klees scheint unter dem Einflusse wenig abweichender Boden-, aber verschiedener Witterungsverhältnisse nur geringe Schwankungen zu erleiden, wenn übrigens die Bedingungen zu einer kräftigen Entwicklung vorhanden sind. Stellt man die Analysen von Wolff aus dem Jahre 1853 und die von mir aus dem Jahre 1854 zusammen, so findet man nur sehr unbedeutende Verschiedenheiten; nur verdient hervorgehoben zu werden, dass der Klee 1854 dieselben Vegetationsstufen 8—10 Tage früher durchlief, als 1853.

	Rother Klee. (Anfang der Blüthe.)		Schwedischer Klee. (Volle Blüthe.)	
	1853 den 11. Juni.	1854 d. 2. Juni.	1853 d. 29. Juni.	1854 d. 22. Juni.
Wasser	83,07	82,805	82,60	82,83
Asche	1,43	1,646	1,45	1,47
Holzfaser	4.24	5,169	5,11	5,51
Stickstofffr. Sbst.	8,10	7,39	8,47	7,27
Proteïnsubst.	3,16	2,99	2,37	2,92

III. Veränderungen des Heus von Rothklee durch Auswaschung von Regen.

Gemähte Futterstoffe werden, wenn sie während des Trocknens auf dem Felde häufig von Regen durchnässt werden, sehr entwerthet, weil durch das Regenwasser eine Menge leicht löslicher Nahrungsstoffe aufgelöst und in den Boden gespült werden. Ich habe von Rothklee, welcher im vorigen Sommer zwei Wochen hindurch fast täglich

von starkem Regen getroffen wurde, die folgende Analyse angestellt; dieser Klee zeigte sich noch ziemlich gut erhalten, Blätter und Stengel besassen noch eine blassgrüne Farbe und Spuren von Fäulniss waren nicht zu beobachten. Die Pflanzen waren am 6—8. Juni bei anfangender Blüthe gemäht.

Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

		Gutes Kleeheu. (d. 2. Juni gemäht.)
Wasser	16,03	16,00
Asche	7,50	8,04
Holzfaser	37,24	25,25
Stickstofffr. Subst.	23,38	36,12
Proteïnsubst.	15,85	14,59

Verhältniss der stickstoffhaltigen Nährstoffe zu den stickstofffreien:

1 : 1,41	1 : 2,47

Verhältniss der Holzfaser zu der Gesammtmenge der Nährstoffe:

1 : 1,05	1 : 2,0

Nahrungs-Aequivalent:	125	85

Vergleicht man die Zusammensetzung des ausgewaschenen Heus mit der von unverändertem Heu (welche bereits oben angeführt wurde), so ergiebt sich:

1) dass verhältnissmässig weit grössere Mengen stickstofffreier als stickstoffhaltiger Substanzen fortgeführt wurden, in Folge dessen die procentische Menge der letztern sich erhöht hat;

2) dass die procentische Menge der Holzfaser, welche unlöslich ist, sehr bedeutend gestiegen ist, so dass der Werth des ausgewaschenen Klees als Futter auch hierdurch in hohem Grade vermindert wurde;

3) dass das Nahrungsäquivalent in Folge des Regens ziemlich genau um die Hälfte, also um 50 p. C. erniedrigt worden ist.

IV. Ueber den Einfluss der Düngung mit Asche und Gyps auf die chemische Zusammensetzung des Klees.

Die von Boussingault, v. Fellenberg u. A. angestellten Untersuchungen über das Gypsen des Klees beschränkten sich in der Hauptsache auf die Analysen der Asche von gegypsten und nicht gegypsten Pflanzen, aus der man, je nach den erhaltenen Resultaten, schloss, einmal, dass die Schwefelsäure, einmal, dass der Kalk des Gypses das Agens bei der Wirksamkeit dieses Düngemittels bilde. Ich habe zur Lösung der Frage, welchen Einfluss das Gypsen auf die chemische Zusammensetzung des Klees ausübe, Untersuchungen angestellt, welche sich nicht allein auf die Mineralbestandtheile, sondern auch auf die organische Substanz der erzeugten Pflanzen erstrecken.

Der zur Untersuchung angewandte Klee stammt von Dahlen in Sachsen, woselbst von verschiedenen Landwirthen Versuche mit Gyps und einem Gemenge von Kiefernholz- und Torfasche angestellt wurden und die Wirkung dieser Düngmittel augenscheinlich meist sehr gross war. Der Klee, von dem Landwirth Richter eingesendet, war am 9. Juli 1854 geschnitten, hatte grösstentheils verblüht und war in Saamen getreten. Im Ansehen waren die gedüngten Proben Ia. und IIa. von den ungedüngten wesentlich verschieden, jene um $^1/_3$ — $^1/_4$ länger, als diese, ihre Stengel meist hohl, während die des ungedüngten mit Mark angefüllt waren. Der Boden, auf dem die Proben erbaut wurden, ist ein lehmiger Sandboden, auf welchem Weizen und Raps nicht gut gedeihen; die eigentliche Ackerkrume ist nicht tief und lagert auf mit Gebirgsschutt und Gerölle gemengtem groben Kies. Die chemische Zusammensetzung dieses Bodens ist aus den später angeführten Bodenanalysen zu ersehen.

I. Gewicht des auf gleichen Flächen geernteten gedüngten und ungedüngten Klees.

Die Kleeproben waren genau von je 1 Q.-Elle sächs. geschnitten. Das Gewicht im grünen Zustande wurde

(wegen des Aufenthalts beim Transport) erst einige T
nachdem sie geschnitten waren, bestimmt; dieselben wu
hierauf längere Zeit an der Sonne getrocknet und r
diesem wiederum gewogen.

	Frisch.	Lufttrocken.	Proc. d. lufttr.
I. a. *Mit Asche gedüngt*	542 Grm.	188,5	34,8 p. C
b. *Ungedüngt*	450 „	197,0	43,8 „

pr. sächs. Acker.

a.	frisch 173,7 Ctr.	lufttr.	60,4 Ctr.	bei 100°	getr.	52,6
b.	„ 144,3 „	„	63,15 „	„ „	„	54,9

	Frisch.	Lufttrocken.	Proc. d. lufttr.
II. a. *Mit Gyps gedüngt*	809 Grm.	174,5 Grm.	21,57 p. C
b. *Ungedüngt*	684 „	189,5 „	27,7 „

pr. sächs. Acker.

a.	frisch 259,4 Ctr.	lufttrocken	55,95 Ctr.
b.	„ 219,3 „	„	60,56 „

II. Zusammensetzung der angewendeten Düngmittel.

Die in I. benutzte Asche enthielt angeblich ei
mehr Torfasche, als die, welche dem Verf. zur Ana
übersendet worden ist; um ein ungefähres Bild von
Zusammensetzung solcher Gemenge zu geben, wird
Analyse angeführt. (Diese, so wie mehre der nac
genden Bodenanalysen, sind von Hrn. Meyer aus Dre
ausgeführt.)

Gemenge von Kiefernholz- und Torfasche.

		Nach Abzug v. Sand u. K. in 100 Theilen:
Sand und Kohle	44,2	
Kieselsäure	8,9	15,7
Schwefelsäure	1,0	1,76
Kohlensäure	10,5	18,52
Chlor	0,3	0,53
Phosphorsäure	1,8	3,17
Eisen- u. Manganoxyd	3,3	5,82
Thonerde	3,0	5,29
Kalkerde	17,6	31,04
Talkerde	4,7	8,30
Kali	5,2	9,17
Natron	0,4	0,7

Der Gyps zu Versuch IV. war reiner natürlicher Gyps in fein gemahlenem Zustande. Eine Analyse wurde nicht für nöthig gehalten; reiner natürlicher Gyps enthält bekanntlich in 100 Gewichtstheilen (in runder Zahl): Schwefelsäure 46 p. C., Kalkerde 33 p. C., Wasser 21 p. C.

III. Zusammensetzung des gedüngten und ungedüngten Klees.

a. Ganze Pflanze.

	I. a. Asche.	I. b. Ungedüngt.
Trockensubstanz	87,088 p. C.	86,94
Holzfaser	48,089 „	46,25
Asche	8,372 „	6,34
Stickstoff α)	2,885 „	α) 2,112 } In der bei 100° getr. Subst.
β)	2,767 „	β) 1,809 }

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung:

	I. a.	I. b.
Wasser	12,91 p. C.	13,05 p. C.
Asche	8,37 „	6,34 „
Holzfaser	48,09 „	46,25 „
Proteïnsubstanzen	15,39 „	10,63 „
Stickstofffr. Subst.	15,24 „	23,73 „

Verhältniss der stickstoffhaltigen Substanzen zu den stickstofffreien:

I. a. = 1 : 1; I. b. = 1 : 2,2.

Verhältniss der Holzfaser zur Gesammtmenge der Nährstoffe:

I. a. = 1 : 0,63; I. b. = 1 : 0,74.

b. Stickstoffgehalt der Blätter, bei 100° getrocknet.

I. a.	I. b.	IV. a.	
4,8 p. C.	3,45 p C,	3,82 p. C.	
= 35,0 „	= 21,56 „	= 23,87 „	Proteïnsubst.

c. Stickstoffgehalt der Stengel.

2,34 p. C.	1,92 p. C.	1,83 p. C.	
= 14,62 „	= 11,94 „	= 11,45 „	Proteïnsubst.

IV. Analysen der Aschen.

Die Aschen wurden in der Muffel bei einer Temperatur weit unter der Rothglühhitze mit möglichster Sorg-

falt bereitet. Sie sind nach der Methode von Erdmann analysirt. Die folgende procentische Zusammensetzung bezieht sich auf die Asche nach Abrechmung des beigemengten Sandes und der Kohle.

	I.a.	I.b.	IV.a.	IV.b.	
Kalkerde	28,557	25,874	25,934	30,33	
Talkerde	11,064	10,448	10,8	13,449	
Kali	23,270	25,152	23,16	18,53	
Natron	1,60	Spur	0,8	2,54	
Kieselsäure	2,480	4,265	2,57	2,929	
Schwefelsäure	4,928	1,600	3,403	2,343	
Chlor	1,815	1,584	1,467	1,052	
Phosphorsäure	9,008	8,970	8,090	8,79	
Eisenoxyd	1,566	1,614	1,424	1,423	
			22,18	18,0	= CO_2
Kohlens. u. Verlust	15,722	20,493	0,172	0,614	= Verlust

Berechnung auf *von Kohlensäure freie* Asche.

	I.a.	I.b.	IV.a.	IV.b.
Kalkerde	33,88	32,54	33,4	37,27
Talkerde	13,12	13,14	13,91	16,52
Kali	27,61	31,64	29,83	22,27
Natron	1,9	Spur	1,03	3,12
Kieselsäure	2,94	5,37	3,31	3,60
Schwefelsäure	5,85	2,01	4,38	2,88
Chlor	2,15	1,99	1,89	1,29
Phosphorsäure	10,69	11,28	10,42	10,80
Eisenoxyd	1,86	2,03	1,83	1,75

V. Analyse der Boden.

Obwohl es sich mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen liess, dass diese Analysen für den Zweck der Untersuchung wenig oder gar nicht ergiebig sein würden, so sind sie doch ausgeführt worden, um in die vorhandenen Bodenverhältnisse eine möglichst klare Einsicht zu erhalten. Boden II. stammt von einem Felde, auf welchem die Gypsdüngung ohne sichtbare Wirkung geblieben ist.

	I. a. p.C.	I. b. p.C.	II. Ungedüngt. p.C.	IV. a. p.C.	IV. b. p.C.
ıonerde	1,757	1,060	1,216	1,380	1,031
sen- u. Manganoxyd	1,561	0,738	1,203	1,3	0,692
ılkerde	0,226	0,174	0,20	0,16	0,12
ılkerde	0,157	0,137	0,138	0,06	0,088
ıli	0,099	0,043	0,014	0,07	0,056
ıtron	0,059	0,032	0,008	0,03	—
eselsäure	0,167	0,266	0,055	0,06	0,099
hwefelsäure	0,012	0,014	0,012	0,01	—
ıosphorsäure	0,066	0,030	0,022	0,041	—
›i 150° erhalt. Feuchtigk.	1,284	1,064	1,257	1,393	1,145
Salzsäure unlöslich	92,330	92,290	92,633	92,778	93,520
›hlenstoff	1,415	1,148	1,537	2,163	1,396
ickstoff	0,107	0,115	0,126	0,113	0,089
asser, durch Verbrennung erhalten		1,166	0,940	1,779	1,198

Schlämmprobe.

	I.		II.	
röberer Sand	55,32	Mit Salzs. ausgezogen und geglüht.	53,71	Mit Salzsäure ausgezogen, aber nicht geglüht, nur bei 120° getrocknet.
einer Sand	24,14		30,39	
hon	13,05		11,05	

1. Aus diesen Beobachtungen ergiebt sich, dass die rnte an *grünem Klee* auf den gedüngten Abtheilungen bei um $^1/_5$, bei IV. um $^1/_6$ *grösser* war, als auf den ungeüngten.

2. An *lufttrocknem* Klee wurde dagegen von den *ungeüngten* Abtheilungen *mehr geerntet*, als von den gedüngten.

3. Der unter dem Einflusse der Asche und des Gypses zeugte Klee war demnach von dem ungedüngten dadurch esentlich verschieden, dass er sowohl nach seiner prontischen Zusammensetzung, als auch seinem absoluten ewicht *viel mehr Wasser und weniger Trockensubstanz enthielt.*

4. Die Analysen zeigen, dass der gedüngte Klee in eiden Fällen einen *grössern Stickstoffgehalt* hat; derselbe ndet sich besonders in den Blättern, doch sind bei I. a. uch die Stengel reicher an Stickstoff. Der einzige benerkenswerthe Unterschied, welcher sich in den Achennalysen findet, der *höhere Gehalt an Schwefelsäure* sowohl

in dem mit Asche, als in dem mit Gyps gedüngten Klee, bestätigt die Ergebnisse der directen Stickstoffbestimmung, insofern die Schwefelsäure der Asche fast ausschliesslich von den Proteïnverbindungen stammt. Schwefelsäure als solche war in den Pflanzen in nicht bestimmbarer Menge vorhanden.

5. Der höhere Wassergehalt des unter dem Einflusse der Düngmittel producirten Klees steht in engster Beziehung zu dessen voluminöser Ausbildung; der höhere Stickstoffgehalt aber zu dessen kräftigem Aussehen, indem man annehmen kann, dass der höhere Gehalt an Proteïnverbindungen die Ursache jener dunkelgrünen Farbe ist, welche, meist mit Recht, als ein Zeichen kräftiger Ernährung der Pflanze angesehen wird. Die so eben genannten beiden Eigenschaften des gedüngten Klees sind nach dem Verf. ausreichend, um die Ueppigkeit zu erklären, welche ihn vor dem ungedüngten so sehr auszeichnete, ohne dass er einen höheren Ertrag als dieser gab.

6. Der Verf. hält es für wahrscheinlich, dass aller Klee, wenn er durch Gypsen zu einer üppigen Entwicklung gelangt, reicher an Wasser, und ärmer an festen Bestandtheilen ist, als der ungegypste, ferner, dass alle üppig und weniger üppig entwickelten Pflanzen derselben Art die gleiche Verschiedenheit darbieten.

7. Ob durch Gypsen, oder auch durch Düngung mit Asche immer eine stickstoffreichere Kleepflanze erzeugt wird, ist nach dieser einen Untersuchung zwar nicht zu entscheiden, doch lässt sich nach den Untersuchungen von Boussingault*) und v. Fellenberg**), welche beide in den gegypsten Pflanzen eine grössere Menge Schwefelsäure fanden, als in den nicht gepypsten, annehmen, dass in sehr vielen Fällen wenigstens der Klee reicher an Proteïnverbindungen wird.

---

*) Boussinganlt, die Landwirthschaft, übers. von Graeger. 2te Aufl. Bd. III, 114.

**) Mittheilungen der naturforschenden Gesellschaft in Bern. 1851. Nov. 203—205, p. 74—87.

8. Zufolge dieser eigenthümlichen Wirkung der angewendeten Düngmittel schliesst der Verf., dass beide und namentlich der Gyps nur ihrer Fähigkeit, den leichteren Uebergang der in der umgebenden Atmosphäre, wie auch im Erdboden schon vorhandenen Nahrungsstoffe in die Pflanze und die Aufnahme grösserer Mengen jener direct ernährenden Substanzen zu vermitteln, ihre oft auffallende Wirkung auf den Klee und andere Pflanzen verdanken. Der Gyps zersetzt sich, wie die Versuche von Spatzier*), Mère**) u. A. hinreichend beweisen, in Berührung mit dem aus dem Boden sich entwickelnden kohlensauren Ammoniak in schwefelsaures Ammoniak und kohlensauren Kalk; die Bildung des Ammoniaksalzes kommt aber besonders in Betracht, nicht allein, weil eine grössere Menge des von den Pflanzen nicht absorbirten Ammoniaks fixirt wird, sondern auch weil dieses Salz in Berührung mit kohlensauren Salzen namentlich sich leicht zersetzt und auf längere Zeit hinaus eine erspriessliche Ammoniakentwicklung unterhält. Aber auch ohne diese Zersetzung ist der Gyps befähigt, Ammoniak aus den ammoniakreichen Humussubstanzen, mit denen verbunden es für die Pflanze nicht von hoher Bedeutung ist, auszuziehen, indem humussaurer Kalk und schwefelsaures Ammoniak erzeugt werden. Die Wirkung des Gypses auf andere Weise, etwa durch directe Zufuhr von Kalk und Schwefelsäure, zu erklären, ist nach dem Verf. nicht zulässig, da die Bodenanalysen zeigen, dass der Boden reich genug war an Kalk und Schwefelsäure, um eine reiche Klee-Ernte zu erzeugen.

9. Die Asche, welche ganz in derselben Weise, wie der Gyps, auf die chemische Zusammensetzung des Klees einwirkte, konnte diesen Einfluss theilweise durch die in ihr enthaltene, wenn auch nur kleine Menge Gyps ausüben; den grösseren Antheil ihres Einflusses muss man jedoch den kohlensauren Salzen zuschreiben, welche sie enthält. Aus dem Verhalten der letztern gegen die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Bodens lässt sich die

*) Erdm. Journ. f. techn. u. ök. Chemie. Bd. XI, 89.

**) *Compt. rend. XXXI, 803*

Wirkung auf den Klee erklären. Einige andere Bestandtheile der Asche, insbesondere Kali und Phosphorsäure, welche für die Ernährung des Klees von höchster Bedeutung sind, können von den Pflanzen wohl aufgenommen worden sein; es folgt daraus aber nicht, dass sie jene eigenthümliche Ausbildung derselben mit befördern helfen, ihre Gegenwart war vielmehr hierbei ganz gleichgültig.

10. Die Bedingungen im Boden endlich, unter welchen man von der Anwendung des Gypses Vortheil erwarten darf, sind nach dem Verf. folgende: der Boden muss eine nicht zu geringe Menge stickstoffreichen Humus enthalten (welcher bei guter Cultur immer vorhanden ist), er muss lose und warm sein, und eine tiefe Ackerkrume besitzen; Boden mit seichter Ackerkrume sind eben so wenig, als kalte, bündige und nasse Boden zu einer vortheilhaften Anwendung des Gypses und daraus folgender üppiger Entwicklung des Klees geeignet.

II.
Ueber organische Metallverbindungen.

Von

E. Frankland,
Professor der Chemie an Owens College in Manchester.

(Zweite Abhandlung.)

Zinkäthyl.

(Gelesen vor der *Royal Society* zu London den 15. März 1855.)

In meiner früheren Abhandlung*) über organische Verbindungen, welche Metalle enthalten, habe ich die Darstellung, die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Zinkmethyls angegeben, und bereits die entsprechende Bildung der homologen Verbindungen, Zinkäthyl und Zink-

*) Dies. Journ. LIX, 208.

amyl erwähnt. Allein obgleich die Zusammensetzung der letzteren durch Untersuchung der Zersetzungsprodukte (bis zu einem gewissen Grade) mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen war, so traten doch bei der Darstellung derselben durch Behandlung von Jodmethyl, Jodäthyl und Jodamyl mit Zink in starken Glasröhren, bei hoher Temperatur, so grosse Schwierigkeiten hervor, dass ich weder ihre Untersuchung weiter ausdehnen, noch die Beschreibung des Zinkmethyls ganz vervollständigen konnte. Indem ich jedoch den in der angeführten Abhandlung ausgesprochenen Zweck verfolgte, untersuchte ich zunächst die Einwirkung dieser Körper auf einige organische Verbindungen, welche Chlor und andere elektronegative Bestandtheile enthielten, in der Absicht, diese Elemente durch die Gruppen C_2H_3, C_4H_5 etc. zu ersetzen. Da ich aber einigen unerwarteten Resultaten begegnete, schien es mir sehr wünschenswerth, wenigstens die Untersuchung von einer dieser zinkhaltigen organischen Verbindung zu vollenden, bevor ich weitere Versuche über derartige Substitutionen vornahm.

Da die zur Darstellung des Zinkäthyls erforderlichen Materialien am leichtesten erhalten werden können, führte ich mit diesem meine Untersuchungen aus. Ich musste grössere Mengen desselben bereiten; doch schien es mir bei der Operation mit beträchtlichen Quantitäten gefährlich, die Substanzen in zugeschmolzenen Glasröhren im Oelbade zu erhitzen. Ich bediente mich daher zweier von Herrn Nasmyth construirter, äusserst starker Gefässe, in welchen ich mit ziemlich bedeutenden Mengen operiren konnte, ohne gefahrvolle Explosionen fürchten zu müssen. Ich bin Herrn Nasmyth wegen der vortrefflichen Construction beider Apparate, die bei der Untersuchung der organisch-metallischen Körper im Allgemeinen, der zinkhaltigen insbesondere, ganz unentbehrlich sind, ausserordentlich dankbar.

Der eine, den ich zuerst beschreiben will, wird als Papinianischer Topf gebraucht, es können in demselben zugeschmolzene Glasröhren zu jeder Temperatur unterhalb der Rothglühhitze erhitzt werden. Er ist ganz aus Schmiede-Eisen construirt und besteht aus einem Cylinder

AA (Tab.I. Fig. 1.), der am Boden verschlossen und durch den Dampfhammer zu einem Stücke zusammengeschweisst ist. Dieser Cylinder ist 18 Zoll lang, $^5/_8$ Zoll dick und hat 3 Zoll innern Durchmesser; er ist an der Oeffnung mit einem hervorstehenden ringförmigen Rande *BB* versehen, der $1^3/_8$ Zoll breit und $^5/_8$ Zoll dick ist. Seine obere Fläche ist genau ebengedreht und trägt $^1/_{20}$ Zoll unter derselben einen eingesenkten Ring. Der Deckel *cc* des Topfes ist diesem kranzförmigen Rande des Cylinders angepasst und muss ihm an Dicke und Durchmesser entsprechen; er ist mit einer $^1/_4$ Zoll hohen, genau in die Oeffnung des Cylinders passenden, cylindrischen Erhöhung versehen, in deren Mitte 2 Oeffnungen in dem Deckel angebracht sind. Die eine dieser Oeffnungen trägt eine darin befestigte Gusseisenröhre *dd*, die am Boden verschlossen, als Quecksilberbad für das Thermometer dient, 6 Zoll lang ist und $^1/_2$ Zoll im Durchmesser hat. Die andere mit Messing gefütterte Oeffnung im Deckel hat das Sicherheitsventil *i* aufzunehmen, welches aus einem $^1/_8$ Zoll starken Messingdraht besteht, der einen auf die Fläche des Deckels genau passenden cylindrischen Kopf trägt. Durch den Hebel *f* und das Gewicht *g* wird das Ventil auf gewöhnliche Art belastet. Der Kranz des Cylinders und sein Deckel sind an 4 Stellen durchbohrt und werden hier durch von unten eingeschobene $^1/_2$ Zoll starke Schraubenbolzen an einander befestigt. Die Muttern dieser Bolzen müssen leicht durch einen Schlüssel geöffnet werden können. Der ganze Druck, der durch diese Schrauben hervorgebracht werden kann, dient nur dazu, um auf einen $^1/_8$ Zoll dicken bleiernen Ring zu wirken, der in die oben erwähnte Vertiefung des Cylinderkranzes eingesenkt ist. Auf diese Weise ist der Apparat vollkommen dicht für Gase und Dämpfe, selbst unter dem ungeheuren Drucke von mehr als 100 Atmosphären.

Das Gefäss wurde vor dem Gebrauche probirt, indem es bis zu zwei Drittheilen mit Wasser gefüllt und allmählich bis zum Schmelzpunkte des Bleies erhitzt wurde; seitdem aber ohne Nachtheil einer noch weit stärkeren Probe unterworfen. Es wurde nämlich mit Wasser angefüllt und eine verschlossene, mit Jodmethyl gefüllte Glas-

röhre hineingebracht. Nach vollständigem Verschlusse des ganzen Apparates wurde derselbe erhitzt. Es zersprang die Glasröhre bei 300° C. und die Ausdehnung des Jodmethyls war so gross, dass augenblicklich das Sicherheitsventil mit dem schwer belasteten Hebel herausgeworfen wurde.

In diesem Digestor können flüchtige Flüssigkeiten in Glasröhren von mässiger Dicke eingeschlossen zu jeder Temperatur unter der Rothglühhitze mit Sicherheit erhitzt werden. Ich ziehe es vor, Wasser in dem Gefässe zu gebrauchen, aber auch andere weniger flüchtige Flüssigkeiten können unter Umständen statt desselben angewendet werden. Bei den meisten Versuchen ist es jedoch von Wichtigkeit, dass der Druck auf die Aussenseite der Glasröhre nicht viel geringer, als der innere sei, welche Bedingung im Allgemeinen durch Anwendung des Wassers in dem Apparate erfüllt wird.

Das zweite Gefäss ist von geschmiedetem Kupfer und von kleinern Dimensionen, da es nur zur Bereitung grösserer Quantitäten organischer zinkhaltiger Verbindungen ohne Anwendung von Glasröhren dient. Es besteht aus einem aus Kupfer geschmiedeten Cylinder *AA* (Fig. 2.) von 18″ Länge, 1½″ innerem Durchmesser und ½″ Dicke und ist aus einer soliden Metallmasse nach einer erst neuerdings erfundenen Methode gezogen. Der Cylinder ist an seinem einen Ende durch eine aufgeschraubte Platte verschlossen, am andern offnen Ende ist die Gefässwand rechtwinklig umgebogen zu einem ringförmigen Rande *BB*, der 1⅞″ breit und 1″ dick ist.

Darauf passt genau eine durch drei ½″ starke Schraubenbolzen zu befestigende Scheibe *cc*, die eine centrale Erhöhung von 1″ trägt, welche genau der Mündung des Cylinders entspricht. Der Deckel ist in der Mitte durchbohrt, um die Schraube *ED* aufnehmen zu können. Der vollkommene Verschluss erfolgt wie bei dem eisernen Digestor durch einen eingelassenen Bleiring.

Will man während der Operation die entwickelten Gase sammeln, so wird die Schraube *E* aus dem Deckel entfernt und durch einen guten Hahn ersetzt, auch kann

nach beendigter Operation hier ein Gasentwicklungsrohr angesetzt werden.

Das ganze Gefäss wird mittelst eines kupfernen cylindrischen Oelbades erhitzt, das in einen Gasofen gestellt wird, wie Fig. 3. zeigt. Der Gasofen besteht aus einem fest gearbeiteten eisernen Gestelle *AA*, an welches der am Boden geschlossene Eisenblech-Cylinder *BB* befestigt ist. Er ist mit einem Regulator *C* versehen und trägt oben einen Ring von Eisenblech, in welchen das Oelbad *G* dicht passt, dessen vorspringender Rand auf dem eisernen Gestell aufruht. Der eiserne Cylinder ist noch von einem gleichen aus polirtem Zinn umgeben, um der allzugrossen Wärme-Ausstrahlung entgegenzuwirken. Zwischen beiden Gehäusen ist ein $^1/_2$'' weiter Zwischenraum und beide haben oben 2 Oeffnungen *D, D* zur Ableitung der Verbrennungsprodukte. Als Gasbrenner dient eine mit 18—20 kleinen Löchern versehene $^1/_4$'' dicke kupferne Röhre *E*. Bei dieser Einrichtung ist es leicht, eine gleichmässige Temperatur lange Zeit zu unterhalten. Es wird dieselbe durch das Thermometer *f* angezeigt, das durch eine im Deckel und Rand des kupfernen Gefässes angebrachte Oeffnung in das Oelbad gesteckt werden kann. Dieser Gasofen wird eben so zur Erhitzung des eisernen Gefässes benutzt, nur mit Weglassung des Oelbades.

In diesem kupfernen Gefässe, das einem ungeheuren Drucke widerstehen kann, ist es leicht, 4—5 Unzen Zinkäthyl auf ein Mal darzustellen.

Das zu den folgenden Versuche gebrauchte Zinkäthyl war auf nachstehende Weise bereitet.

Das wohl gereinigte und getrocknete kupferne Gefäss wurde bis 150° C. erhitzt, dann wurden 4 Unzen fein gekörnten Zinks, das vorher bis zu derselben Temperatur erwärmt worden war, eingetragen Es muss wenigstens eine halbe Stunde erwärmt werden, um es von jeder Spur Wasser zu befreien, das überhaupt bei den zur Darstellung organischer Metallverbindungen gebrauchten Ingredienzien sorgfältig vermieden werden muss, da alle diese Körper mit Wasser in Berührung gebracht in Zinkoyyd und die Wasserstoffverbindung des organischen Radikals zerfallen.

Die ausserordentliche Sorgfalt aber, die man auf die Befreiung des Materials von aller Feuchtigkeit verwenden muss, wird durch weit grössere Ausbeute reichlich aufgewogen.

Sobald ich das heisse Zink in das Gefäss gebracht und etwas zusammengestossen hatte, wurde der Deckel *cc* und der Schraubenpfropf *E* sorgfältig aufgeschraubt, dann liess ich den Apparat abkühlen. Darauf wurden 2 Unzen Jodäthyl mit einem gleichen Volumen Aether vermischt*), der zuvor gut gewaschen und dann wiederholt über wasserfreiem kohlensauren Kalk abdestillirt worden war; ferner ungefähr 100 Grm. wasserfreie Phosphorsäure zugesetzt und das Ganze tüchtig geschüttelt, sodann während einer halben Stunde der Ruhe überlassen.

Die Phosphorsäure zog sich nach und nach zu einer porösen, gummiähnlichen Masse zusammen, von der die ätherische Flüssigkeit leicht abgegossen und vermittelst eines in die Oeffnung *D* gesteckten Trichters in den Digestor gebracht werden kann. Der Pfropf *E* wurde dann festgeschraubt, das Gefäss in das Oelbad eingesetzt und in einer Temperatur von 120° C. 12 — 18 Stunden hindurch erhalten. Nach dieser Zeit blieben nur Spuren von unzersetztem Jodäthyl zurück.

Nachdem der Apparat erkaltet war, wurde die Schraube *E* gelöst, um das dabei gebildete Gas, hauptsächlich Aethylwasserstoff, entweichen zu lassen. Wenn das Material sorgfältig von Wasser befreit worden ist, so ist die Quantität des Gases sehr gering, wenn aber Feuchtigkeit vorhanden war, ist sie weit grösser, da es, wie unten gezeigt werden wird, durch Zersetzung des Zinkäthyls entsteht. Nachdem das Gas entwichen ist, wird die Schraube *E* ganz entfernt und durch einen Kork mit einer gebogenen Glas-

*) Ich habe bereits nachgewiesen, dass die Beimischung von Aether die Gasentwicklung während der Reaction fast gänzlich verhindert *(Journ. Chem. Soc. Vol. II, p. 293* und *298)* und Brodie hat seitdem gezeigt *(Journ. Chem. Soc. Vol. III, p. 409)*, dass derselbe die Entstehung von Zinkäthyl sehr erleichtert, indem fast das ganze Jodäthyl in jenes umgewandelt wird.

röhre ersetzt, die zur Destillation des flüchtigen Inhalts des Gefässes passend construirt sein muss. Da Zinkäthyl sich an der Luft entzündet und durch Wasser augenblicklich zersetzt wird, so ist es nothwendig, dass die Gefässe, in welche es gefüllt wird, entweder mit trocknem Wasserstoff-, Stickstoff- oder Kohlensäuregas gefüllt sind; letzteres hat sich als das Beste bewährt.

Es ist leicht, den Raum auf folgende Weise mit dem Gase zu füllen.

In Fig. 4. ist *A* eine zur Entwicklung von Kohlensäure eingerichtete Woulf'sche Flasche; von hier strömt die Kohlensäure durch das Chlorcalciumrohr *B* und eine mit einer etwa zollhohen Schicht concentrirter Schwefelsäure angefüllte kleinere Woulf'sche Flasche *C* in das ungefähr 2 Quart fassende Reservoir *D*. Von hier aus kann das trockne Gas entweder durch das Rohr *e* in das Gefäss *f*, oder mittelst der Röhre *h* durch die Retorte *g* geleitet werden.

Ist zur Destillation des Zinkäthyls Alles vorbereitet und das Reservoir *D* mit Kohlensäure gefüllt, so wird die Röhre *i* von dem Digestor (der unterdessen immer noch im Oelbade und dem Gasofen geblieben ist) in die Tubulatur der Retorte *g* gesteckt. Der Strom der Kohlensäure, der bis jetzt durch die Röhre *ef* ging, wird bei *e* mittelst eines Kautschukventils unterbrochen, worauf dieselbe durch *g* geht und zwischen der Tubulatur und der Röhre *i* entweicht. Nachdem durch die Kohlensäure alle Luft aus der Retorte *g* verdrängt worden ist, wird ein Stück Kautschukplatte um die Tubulatur gelegt, um die Verbindung dicht zu machen, während ein Assistent bei *e* öffnet, so dass die Kohlensäure wieder durch *f* abströmen kann.

Auf diese Weise ist die Retorte mit einem Reservoir verbunden, das während der ganzen Dauer der Destillation mit reiner, trockner Kohlensäure gefüllt ist, und so die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs, sowie die der Feuchtigkeit gänzlich ausschliesst. Wenn nun der Digestor mittelst des Gasofens und Oelbades erwärmt wird, so beginnt der Aether überzudestilliren, sobald die Temperatur des Digestors den Siedepunkt der Flüssigkeit übersteigt.

Die erste halbe Unze desselben ist fast ganz frei von Zinkäthyl und kann besonders aufgefangen werden; ich ziehe es aber vor, das ganze Produkt der Destillation in *einem* Gefässe zu sammeln. Steigt die Temperatur bis 140° C., so wird das Produkt immer reicher an Zinkäthyl, doch erst bei 190° C. destilliren die letzten Theilchen desselben über, indem eine grosse Quantität, die augenscheinlich in Verbindung mit Zinkjodid auftritt, erst bei weit höherer Temperatur, als die des Siedepunktes des Zinkäthyl, überdestillirt werden kann. Gegen das Ende der Destillation bemerkt man eine geringe Gasentwicklung, welche von der Zersetzung einer kleinen Menge Zinkäthyl bei der hohen Temperatur herrührt, die zur vollständigen Austreibung erforderlich ist. Nachdem alle flüchtigen Produkte überdestillirt sind, muss die Röhre *i* vorsichtig von *g* entfernt und durch ein Thermometer in einem trocknen Korke ersetzt werden. Der Hals der Retorte wird getrennt von der Röhre *h* und in einem passenden tubulirten Recipienten, der ebenfalls vorher mit trocknem Kohlensäuregas gefüllt worden ist, eingepasst, dessen Oeffnung mit dem Kohlensäurereservoir *D* verbunden wird, worauf mit der Rectification begonnen werden kann.

Die Flüssigkeit in *g* beginnt bei 60° C. zu sieden, das Thermometer steigt aber, während $^3/_4$ des Inhalts übergegangen sind, nach und nach auf 118°C. Nach Erkaltung der Retorte wird die Vorlage gewechselt, worauf bei erneuerter Erwärmung der ganze Inhalt der Retorte bei 118° C. überdestillirt. Dies ist reines Zinkäthyl, es muss in einem eigens construirten Gefässe aufgefangen werden, aus welchem es in beliebigen Quantitäten genommen werden kann.

Dieses Gefäss ist in Fig. 5. abgebildet. *AA* ist ein schmaler Glascylinder mit einer etwas zusammengezogenen Oeffnung, verschlossen mit einem guten trocknen Kork, der mit Gutta-Percha-Firniss überzogen ist. Durch diesen Kork gehen 3 Röhren; die eine *a* endet gerade unter dem Korke und steht etwa 2 Zoll über den Rand des Cylinders hervor; sie hat ungefähr $^1/_4$ Zoll innern Durchmesser und dient dazu, den ausgezogenen Schnabel der Retorte *g*,

Fig. 4., bei der Destillation des reinen Zinkäthyls aufzunehmen. Nach vollendeter Destillation wird die Röhre *a* durch einen mit Siegellack überzogenen Kork verschlossen. Eine andere Röhre *b* von $^1/_{16}$ Zoll Weite geht bis auf den Boden des Cylinders *A*, ist aber unten im spitzen Winkel umgebogen, geht durch den Kork *d* und endigt bei *c* in einem Haarrohr. Der Kork *d* dient zum Verschluss eines kleinen Rohrs *e*, das die Mündung der Röhre *b* vor dem Zutritt der Luft schützt. Die dritte Röhre *f* verbindet den Cylinder *AA* mit einem Chlorcalciumrohr *gg*, an dessen anderem Ende eine Kautschukflasche *h* befestigt ist. Durch Oeffnung des kleinen Cylinders *e* und Drücken auf die Flasche *h*, welche vorher mit Kohlensäuregas gefüllt worden ist, ist es leicht, eine erforderliche Quantität der Flüssigkeit von *AA* in ein anderes Gefäss überzufüllen.

Um die Zusammensetzung des Zinkäthyls zu bestimmen, wurde dasselbe in einen kleinen Glaskolben mit sehr enger Oeffnung gebracht, nachdem dieser zuvor mit Kohlensäure angefüllt worden war. Eine Anzahl kleiner Glaskügelchen, welche ungefähr 0,5 Grm. der Flüssigkeit fassten und mit langen Capillarröhren versehen waren, wurden dann mit Kohlensäure gefüllt, indem man sie abwechselnd in einer Atmosphäre dieses Gases erhitzte und abkühlte. Diese wurden dann mit Zinkäthyl aus dem grossen Gefässe nach bekannter Weise gefüllt und ihr Gewicht bestimmt, worauf sie zu folgenden Bestimmungen dienten.

I. 0,2578 Grm. Substanz mit Kupferoxyd im Sauerstoffgasstrom verbrannt gaben 0,3653 Grm. Kohlensäure und 0,1915 Grm. Wasser.

II. 0,2443 Grm. Substanz, eben so behandelt, gaben 0,3495 Grm. Kohlensäure und 0,1799 Grm. Wasser.

III. 0,3139 Grm. Substanz gaben in einer graduirten Röhre mit schwach angesäuertem Wasser zersetzt 0,2045 Grm. Zinkoxyd und 0,1459 Aethylwasserstoff.

	Beobachtetes Volumen.	Höhe der innern Wassersäule.	Temperatur.	Barometerstand.	Reducirtes Volumen auf 0° C. und 760 Mm.
l. d. Aethyl- rasserstoffs	113,38 C.C.	178,5 Mm.	15,0° C.	766,0 Mm.	108,23 C.C.

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$C_4H_5Zn,$$

e folgende Berechnung zeigt.

	Berechnet.		Gefunden. I.	Gefunden. II.	Gefunden. III.	Mittel.
C_4	24,00	39,01	38,64	39,02	44,93	38,83
H_5	5,00	8,13	8,25	8,15		8,20
Zn	32,52	52,86			52,27	52,27
	61,52	100,00			97,20	99,30

Bei dem Versuch III. ist das Volumen des Aethylwas- ısserstoffs auffallend geringer, als das aus obiger Formel rechnete, was ohne Zweifel der Löslichkeit desselben in m zur Zersetzung angewendeten angesäuerten Wasser zuschreiben ist. In der That begegnen wir einer ähnhen Abweichung, jedoch in geringerem Maasse, bei der eichen Zersetzung des Zinkmethyls*). Zur Aufklärung er diese Abweichung mag folgender Versuch dienen. ein graduirtes, mit Quecksilber gefülltes Eudiometer ırde eine unbestimmte Menge Zinkäthyl in einem Külchen mit ausgezogener Spitze gebracht und die Spitze ı Eudiometer abgebrochen. Darauf wurden ein paar ropfen Wasser in die Röhre gegeben und der Apparat lmählich bis zum Siedepunkte des Quecksilbers erhitzt, odurch die Zersetzung des Zinkäthyls in Aethylwasserstoff nd Zinkoxyd vollständig erzielt wurde, während die wenigen Tropfen Wasser blos eine absorbirende Wirkung auf as Gas äussern konnten. Nach dem Erkalten des Apparats wurde Folgendes beobachtet:

	Beobachtetes Volumen.	Temperatur.	Differenz der Quecksilberspiegel.	Barometerstand.	Reducirtes Volumen bei 0° C. und 760 Mm.
Vol. d. Aethyl- wasserstoffs	114,62 C.C.	13,5° C.	135,0 Mm.	763,2 Mm.	88,61 C.C.

*) Dies. Journ. Bd. LIX, p. 268.

Das Zinkoxyd wurde sorgfältig vom Innern des Eudiometers und vom Quecksilber durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure gelöst, als basisch-kohlensaures Salz nochmals gefällt, dann geglüht. Es wog 0,1603 Grm.

Diese Zahlen entsprechen fast genau den aus reinem Zinkäthyl berechneten.

		Berechnet.	Gefund.
C_4H_5	29,00	47,14	47,32
Zn	32,52	52,86	52,67
	61,52	100,00	100,00

Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Zinkäthyl eine farblose, durchsichtige und leicht bewegliche Flüssigkeit, welche das Licht stark bricht. Es hat einen eigenthümlichen Geruch, der aber eher angenehm und deshalb bedeutend verschieden von dem des Zinkmethyls ist. Sein spec. Gewicht ist 1,182 bei 18° C.; es erstarrt noch nicht bei —22° C., siedet bei 118° C. und kann unverändert destillirt werden.

Das spec. Gewicht seines Dampfes wurde nach Gay-Lussac's Methode 4,251 gefunden.

Gewicht der Substanz 0,3103 Grm.
Beobachtetes Volumen des Dampfes 106,0 C. C.
Temperatur 148° C.
Höhe der innern Quecksilbersäule 129,0 Mm.
Barometerstand 764,8 Mm.
Volum des zurückbleibenden Gases*) bei 0° C. und 760 Mm. 2,78 C. C.
Corrig. Volumen des Gases bei 0° C. und 760 Mm. 56,07 C. C.
Spec. Gewicht des Dampfes 4,259.

*) Das zurückbleibende Gas ist Aethylwasserstoff und entsteht durch Zersetzung einer Portion Zinkäthyl durch Spuren von Feuchtigkeit, die dem Eudiometer oder dem Quecksilber adhärirten und die unmöglich ganz entfernt werden können. Das Volumen, welches der Aether einnimmt, muss augenscheinlich das Doppelte sein von dem, welches das Zinkäthyl hat, aus dem er entsteht. Das beobachtete und berechnete Volumen des Zinkäthyldampfes (57,46 C. C.) war demzufolge zu gross um $\frac{2,78}{2} = 1,39$ C. C., daher das wahre Volumen 0,3103 Grm. Zinkäthyldampf 56,07 C. C., wie oben festgestellt, ist.

Zinkäthyldampf besteht daher aus 1 Vol. Zinkdampf und 1 Vol. Aethylgas, verdichtet zu 1 Vol.

1 Vol. Aethylgas	2,0039	
1 Aeq. Zinkdampf	2,2471	
1 Vol. Zinkäthyldampf	4,2510	Gefunden 4,259

Dieses Dampfvolumen des Zinkäthyls ist sehr beachtenswerth und führt nothwendig zu dem Schluss, dass das Volumen eines Doppelatoms Zink gleich dem des Sauerstoffs ist, anstatt wie man gewöhnlich annimmt, dem Wasserstoffvolumen entsprechend. Es scheint daher Zinkäthyl zum sogenannten Wasser-Typus zu gehören und aus 2 Vol. Aethyl und 1 Vol. Zinkdampf zu bestehen, da diese 3 Vol. zu 2 verdichtet sind. Denn müssten wir annehmen, dass 1 Aeq. Zink dasselbe Volumen wie 1 Aeq. Wasserstoff einnimmt, so gäbe dies die Anomalie einer Verdichtung bei der Verbindung gleicher Volume zweier Radikale.

Die Bestimmung des spec. Gewichtes des Zinkäthyldampfes giebt uns den ersten Anhaltspunkt für die Dampfvolume der Classe von Metallen, zu welchen das Zink gehört. Es ist bisher angenommen worden, dass das Dampfvolumen dieser Metalle dem des Wasserstoffs gleich sei, aber das Dampfvolumen des Zinkäthyls scheint dieser Annahme zu widersprechen.

Obschon das Zinkäthyl wegen seiner starken Verwandtschaften, welche es an die Spitze der elektropositiven Körper stellen, bemerkenswerth ist, so scheint es doch nicht fähig, mit elektronegativen Elementen in chemische Verbindung treten zu können; denn alle seine Reactionen sind doppelte Zersetzungen, bei denen sich die Bestandtheile des Zinkäthyls trennen.

Werden einige Tropfen Zinkäthyl, um seiner Entzündung vorzubeugen, mit Aether verdünnt und in ein mit trockner Luft gefülltes, durch Quecksilber abgesperrtes Eudiometer gebracht, so wird der Sauerstoff schnell absorbirt, es bildet sich eine weisse, feste amorphe Masse, welche aus Zink, Aethyl und Sauerstoff zusammengesetzt ist. Diese auch dem Zinkmethyl und Zinkamyl gemeinsame Reaction liess mich vermuthen, dass sich diese Verbin-

dungen eben so wie das Kakodyl direct mit Sauerstoff verbinden können*). Doch zeigte die oben auseinandergesetzte Einwirkung des Sauerstoffs auf Zinkäthyl, dass keine solche Verbindung entsteht; der weisse Körper ist Zinkäthylat und enthält keine organisch-metallische Verbindung im wahren Sinne des Wortes.

Einwirkung des Sauerstoffs auf Zinkäthyl.

Wenn Zinkäthyl in Berührung mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft gebracht wird, entzündet es sich augenblicklich und verbrennt mit einer schön blauen, grün gesäumten Flamme unter Bildung eines dichten Dampfes von Zinkoxyd. Ein in die Flamme gehaltener kalter Körper überzieht sich mit schwarzem metallischen Zink und theilweise mit weissen Rändern von Zinkoxyd.

An dieser schnellen Zersetzung durch Sauerstoff betheiligen sich alle Elemente des Zinkäthyls und die Verbrennungsprodukte sind Zinkoxyd, Wasser und Kohlensäure. Bringt man dagegen das Zinkäthyl in ein mit trocknem Kohlensäuregas gefülltes Gefäss, das mit einer Kältemischung umgeben ist, so kann Sauerstoffgas langsam zugelassen werden, ohne dass dadurch Entzündung eintritt. Anfangs wird das Sauerstoffgas rasch absorbirt, es bilden sich weisse Flocken, welche sich am Boden des Gefässes sammeln, bald aber verhindert eine auf der Oberfläche des Zinkäthyls entstehende Kruste die weitere rasche Einwirkung, so dass nach Wochen, ja selbst Monaten die Oxydation noch nicht vollständig geschehen ist. Während der Oxydation scheidet sich eine kleine Menge eines schwarzen Pulvers in der Flüssigkeit ab, ähnlich fein zertheiltem Zink, doch konnte ich, wegen der geringen Quantität, seine Eigenschaften nicht näher untersuchen.

Da bei dieser raschen Oxydation des reinen Zinkäthyls der wahre Vorgang der Zersetzung nicht wohl erkannt werden konnte, so wurde der Versuch in der Weise modificirt, dass ich über Zinkäthyl, welches mit dem drei-

*) Dies. Journ. LIX, p. 212.

fachen Volumen wasserfreien Aethers gemischt war, einen schwachen Strom Sauerstoffgas leitete. Zuerst wurde das Gas rasch absorbirt und es entstand wie beim reinen Zinkäthyl die Bildung von weissen Dämpfen, diese hörten aber bald auf und es begann sich ein weisser Niederschlag abzusetzen. Durch öfteres Umschütteln des Gefässes wurde die Bildung einer Kruste vermieden, so dass die Oxydation, obwohl langsam fortdauernd, doch in 4 Tagen beendet war. Gegen Ende der Operation und nach dem Verschwinden der weissen Dämpfe wurde eine grosse Menge brennbaren Gases von den Eigenschaften des Aethylwasserstoffs entwickelt. Als die Oxydation vollendet zu sein schien, wurde ein Strom atmosphärischer Luft zwei Tage lang durch den Apparat geleitet, bis aller Aether verflüchtigt war. Das zurückgebliebene feste Produkt wurde in eine gut verschlossene Flasche gebracht und diese unter eine Glocke über Schwefelsäure gebracht. Es hatte dasselbe das Ansehen einer weissen, porösen, amorphen Masse, war sehr leicht und zerreiblich und besass einen sehr schwachen, aber eigenthümlichen und angenehmen ätherischen Geruch. Beim Erhitzen in einem verschlossenen Gefässe erlitt diese Substanz keine Veränderung bis 90°, bei welcher Temperatur plötzlich eine fast explosive Entwickelung von flüchtigen Substanzen eintrat und ein schmutzig gelb gefärbter fester Rückstand blieb, der keine weitere Veränderung bis 150° C. erlitt, aber bis nahe zum Rothglühen erhitzt eine beträchtliche Quantität Gas entwickelte, das mit blauer Flamme verbrannte. Als dieselbe ungefähr 12 Stunden im Vacuo über Schwefelsäure gestanden hatte, ergab die Analyse Folgendes:

I. 0,6285 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,5840 Grm. Kohlensäure und 0,3027 Grm. Wasser.

II. 1,1257 Grm. gaben 1,0534 Grm. Kohlensäure und 0,5363 Grm. Wasser.

III. 0,9635 Grm, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, worin sie sich löste, die Lösung in der Siedehitze mit kohlensaurem Natron versetzt, das gefällte basisch-kohlensaure Zinkoxyd ausgewaschen, getrocknet und geglüht, ergab 0,5040 Grm. Zinkoxyd.

IV. 1,1205 Grm. mit Wasser benetzt und vorsichtig bei Luftzutritt verbrannt, gaben 0,5849 Grm. Zinkoxyd.

Diese Resultate entsprechen folgender Zusammensetzung in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel.
C	25,34	25,52	—	—	25,43
H	5,35	5,29	—	—	5,32
ZnO	—	—	52,58	52,20	52,39
O	—	—	—	—	16,86
					100,00

Diese Zahlen stimmen mit keiner wahrscheinlichen Formel zusammen und zeigen offenbar, dass das weisse Produkt der Oxydation des Zinkäthyls keine reine Substanz, sondern ein Gemenge ist; jedoch ist zu bemerken, dass das relative Verhältniss des Kohlenstoffs zum Wasserstoff fast dasselbe wie im Aethyl ist.

Analyse I. Atome des Kohlenstoffs: Atomen des Wasserstoffs = 4 : 5,06.

Analyse II. Atome des Kohlenstoffs: Atomen des Wasserstoffs = 4 : 4,98.

Da diese Substanz kaum löslich in Aether oder Alkohol ist und durch Wasser eben so wie durch Wärme zersetzt wird, so scheint keine Möglichkeit vorhanden zu sein, ihre näheren Bestandtheile zu trennen, weshalb ich aus den Zersetzungsprodukten einigen Aufschluss über ihre Natur zu erhalten hoffte. Ein vorläufiger Versuch zeigte, dass Wasser sehr energisch auf die Verbindung einwirkt; es wurde dadurch die Substanz vorübergehend gelb gefärbt, unter Entwicklung eines eigenthümlichen Geruchs, der dem ähnlich war, welcher beim Auflösen von Jod in kaustischem Alkali bemerkt wird. Das Wasser wurde alkoholhaltig, denn als es mit essigsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt wurde, gab es den charakteristischen Geruch des Essigäthers. Nach dem Waschen des festen Rückstandes mit etwas Wasser und Trocknen
cuo, gab er beim Glühen mit Kupferoxyd nur eine
on Kohlensäure, und es zeigte sich, dass er reines
rd war.

Dieses Verhalten zeigt, dass einer der Hauptbestandtheile des oxydirten Zinkäthyls Zinkäthylat ist:

$$ZnO, C_4H_5O.$$

Um die durch das Wasser bewirkte Zersetzung genauer kennen zu lernen, wurde eine Portion derselben Probe, welche die obigen analytischen Resultate gegeben hatte, mit Wasser übergossen und über Schwefelsäure im Vacuo so lange gelassen, bis es constantes Gewicht zeigte. Die damit angestellten Analysen ergaben folgendes Resultat:

V. 0,6336 Grm. mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt gaben 0,1393 Grm. Kohlensäure und 0,1412 Wasser.

VI. 0,6678 Grm., vorsichtig bei Luftzutritt verbrannt, gaben 0,4766 Zinkoxyd.

Diese Resultate entsprechen der Formel:

$$ZnO, HO, C_4H_3O_3 + 6ZnO, HO,$$

wie aus folgender Vergleichung zu ersehen ist.

		Berechn.	Gefund.
C_4	24,00	6,04	5,99
H_{10}	10,00	2,51	2,48
7ZnO	283,64	71,33	71,37
O_{10}	80,00	20,12	20,16
	397,64	100,00	100,00

Obwohl das Auftreten von essigsaurem Zinkoxyd und Zinkoxydhydrat in den obigen atomischen Verhältnissen wahrscheinlich blos zufällig ist, so beweist doch eine Vergleichung der Resultate mit denen der Analysen I., II., III. und IV., dass die Einwirkung des Wassers auf das aus Zinkäthyl entstandene oxydirte Produkt in Ersetzung des Aethyls durch Wasserstoff oder des Aethers durch Wasser besteht. Es bestätigt deshalb den aus den qualitativen Reactionen gezogenen Schluss, dass es Zinkäthylat enthält, welches durch Wasser wahrscheinlich in ähnlicher Weise zersetzt wird, wie Kalium- oder Natriumäthylat.

$$\left.\begin{matrix} ZnO, C_4H_5O \\ 2HO \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C_4H_5O, HO \\ ZnO, HO \end{matrix}\right.$$

Betrachten wir die Art und Weise, wie die Oxydation des Zinkäthyls vor sich ging, und berücksichtigen ferner, wie leicht Aether bei Gegenwart freien Sauerstoffs in Essigsäure übergeht, so kann kaum ein Zweifel darüber sein,

dass das Produkt dieser Oxydation aus einer Mischung von Zinkäthylat, essigsaurem Zinkoxyd und Zinkoxydhydrat besteht:

$$C_4H_5O, ZnO$$
$$C_4H_3O_3, ZnO$$
$$HO, ZnO$$

dass also die folgenden Gleichungen ihre Bildung eben so gut, als die des Aethylwasserstoff erklären, welcher gegen das Ende der Operation entweicht:

I. $C_4H_5Zn + O_2 = C_4H_5O, ZnO.$

II. $C_4H_5Zn - C_4H_5O + O_4 = ZnO, C_4H_3O_3 + C_4H_5H + HO.$

III. $C_4H_5O, ZnO + 2HO = ZnO, HO + C_4H_5O, HO.$

Ich glaube, dass die primäre Einwirkung des Sauerstoffs in der ersten Gleichung ausgedrückt ist und dass diese Wirkung allein so lange vor sich geht, als sich in der zum Versuch benutzten Flasche Dämpfe des Zinkäthyls verbreiten und den Sauerstoff so schnell als er eintritt absorbiren. Bilden sich aber aus dem Zinkäthyl keine weiteren Dämpfe, so tritt die in der zweiten Gleichung ausgedrückte Reaction ein, denn es zeigte sich, dass von diesem Zeitpunkte an freier Sauerstoff und Aethyldampf neben einander in der Flasche vorhanden sind. Da aber schwer anzunehmen ist, Zinkoxydhydrat könne neben Zinkäthyl existiren, so ist klar, dass die in der dritten Gleichung angegebene Zersetzung erst nach vollständiger Oxydation des Zinkäthyls eintritt.

Aus den Resultaten der Analysen I., II., III. und IV. ergeben sich für die Produkte der Oxydation des Zinkäthyls folgende Zahlen auf 100 Theile berechnet:

Zinkäthylat	68.28
Essigs. Zinkoxyd	16.70
Zinkoxydhydrat	15,02
	100.00

Es entsprechen die in Analyse I., II., III. und IV. gefundenen Werthe nahe denen, welche eine solche Mischung geben würde, wie folgende Vergleichung zeigt:

	Berechnet.	I.	II.	III.	IV.	Mittel.
C	25,52	25,52	25,30	—	—	25,43
H	5,27	5,29	5,35	—	—	5,32
Zn	52,47	—	—	52,58	52,50	52,39
O	16,74	—	—	—	—	16,86
	100,00					100,00

Dennoch brachte mich das Verhalten des durch Sättigung des oxydirten Produktes mit Wasser und Trocknen über Schwefelsäure im Vacuo erhaltenen Körpers zu der Ueberzeugung, dass derselbe neben dem basisch-essigsauren Zinkoxyd irgend einen anderen Bestandtheil enthält. Erhitzt man nämlich denselben bis 100° C., so entwickelt er einen eigenthümlichen ätherischen Geruch und wird hellgelb. Doch ist dieser Bestandtheil nur in kleiner Menge vorhanden und es ist mir nicht gelungen, ihn abzuscheiden. Er kann vielleicht ein Aldehyd oder irgend ein anderes Produkt der Einwirkung des Zinkäthyls auf Essigsäure sein.

Die interessanteste Reaction bei der Oxydation des Zinkäthyls und diejenige, auf welche ich deshalb hauptsächlich mein Augenmerk richtete, ist die Bildung des Zinkäthylats, nicht in Betreff der neuen Zusammensetzung von Aether und Zink selbst, sondern wegen der bei seiner Bildung beobachteten ausserordentlichen Wirkungsweise des Sauerstoffs.

Dass das Aethyl, welches in der Reihe der elektropositiven Körper so tief steht, sich auf diese Weise mit Sauerstoff in Gegenwart eines grossen Ueberschusses des stark elektropositiven Zinkäthyls vereinigen sollte, ist eine so merkwürdige und unerwartete Erscheinung, dass eine solche Ansicht von der Reaction kaum angenommen werden kann, ohne dass sie von neuen Beweisen unterstützt würde; besonders da die Bildung des Zinkäthylats eine eben so einfache Erklärung unter der Voraussetzung zulässt, dass der Aether, den es enthält, aus dem zur Verdünnung des Zinkäthyls angewendeten entstanden sei und dass der Kohlenwasserstoff des Zinkäthyls entweder als solcher sich entwickelt habe, oder umgebildet, wie gewöhnlich der Fall ist, in Aethylwasserstoff und ölbildendes Gas, nämlich:

$$C_4H_5Zn + O + C_4H_5O = C_4H_5O, ZnO + C_4H_5.$$

Die Oxydation des reinen Zinkäthyls würde diese wichtige Frage entschieden haben. Da es aber unmöglich ist, solches vollständig zu oxydiren, so konnte diese Methode nicht angewendet werden. Eine Lösung von Zinkäthyl in Benzol würde wahrscheinlich die nöthigen Bedingungen zum Gelingen des Versuchs vereinigt haben; da ich aber kein reines Benzol zur Hand hatte und da ferner die entsprechenden Reactionen von Jod, Brom und Schwefel auf Zinkäthyl den Schlüssel zur Wirkung des Sauerstoffs geben können, so war es nicht nothwendig, die Untersuchung in dieser Richtung weiter fortzusetzen.

Einwirkung des Jod auf Zinkäthyl.

Jod wirkt äusserst heftig auf Zinkäthyl. Bei plötzlichem Zusammenbringen weniger Grane beider erfolgt die Reaction sogar unter Licht- und Wärmeentwicklung. Durch Anwendung ätherischer Lösung des einen oder auch beider kann die Einwirkung gemässigt werden. Sind Jod und Aether vollkommen wasserfrei und es ist die ätherische Lösung des Zinkäthyls unter 0° C. abgekühlt, so geht die Zersetzung ohne irgend eine Gasentwickelung vor sich; erhöht man dagegen die Temperatur bis über 10° C., so entwickelt sich gegen Ende der Operation eine kleine Menge eines Gases. Zur Erforschung der dabei vorgehenden chemischen Processe wurde eine Quantität Zinkäthyl in Aether gelöst, der mit demselben aus dem kupfernen Gefäss abdestillirt worden war, in eine Flasche gebracht und bis —20° C. abgekühlt. Alsdann wurde eine gesättigte ätherische Jodlösung (Jod und Aether sorgfältig von Feuchtigkeit befreit) in kleinen Quantitäten, unter beständigem Schütteln der Flasche vorsichtig zugesetzt und dabei Sorge getragen, dass die Temperatur nie über 0° C. stieg. Von dieser Jodlösung wurde so lange zugesetzt, bis die Intensität der Einwirkung sich so weit verringert hatte, dass Jod in fester Form eingetragen werden konnte. Es wurde dasselbe in feinem Pulver zugesetzt, bis die schwache Färbung der Flüssigkeit anzeigte, dass Jod in geringem Ueberschuss in Lösung und die Wirkung vollendet sei. Während der ganzen Operation blieb die

ätherische Flüssigkeit durchsichtig und man bemerkte keine Gasentwicklung. Die Vollendung der Reaction erkannte man auch daran, dass ein Tropfen der Zinkäthyllösung, mit Wasser in Berührung gebracht, nicht mehr aufbrauste.

Eine Portion der auf diese Weise mit Jod gesättigten Flüssigkeit liess ich über Schwefelsäure im Vacuo verdampfen; es blieb ein weisser krystallinischer Rückstand und die Schwefelsäure war mit kleinen Jodkrystallen angefüllt, während das Gefäss beim Oeffnen augenscheinlich mit Aethyljodiddampf gefüllt war. Der entstandene weisse Körper wurde während einiger Stunden einem schwachen Strome trockner Luft ausgesetzt, um die letzten Spuren des Aethyljodids davon zu entfernen. Er wurde mit Kupferoxyd geglüht, wobei er nur Spuren von Kohlensäure und Wasser gab, folglich reines Zinkjodid war.

Eine zweite Portion der Lösung wurde im Wasserbade abdestillirt. Das Destillat bestand aus Aether und Aethyljodid. Nach wiederholtem Waschen mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Rectificiren, gab es eine grosse Quantität reines Aethyljodid, dessen Siedepunkt bei 72° C. lag.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0,7253 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,4155 Grm. Kohlensäure und 0,2093 Grm. Wasser, entsprechend der Formel:

C_4H_5J.

		Berechn.	Gefund.
C_4	24,00	15,40	15,61
H_5	5,00	3,21	3,21
J	126,88	81,39	
	155,88	100,00	

Die Einwirkung des Jods auf Zinkäthyl wird demnach durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5Zn \\ J, J \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C_4H_5J \\ ZnJ \end{matrix}\right.$$

Dies Resultat bestätigt vollkommen die oben gegebene Erklärung der Einwirkung des Sauerstoffs auf Zinkäthyl, soweit sie die Entstehung des Zinkäthylats betrifft. Zur

weiteren Bestätigung bestimmte ich die zur Prüfung einer gewissen Menge Zinkäthyl nöthige Quantität Jod. Ich konnte das Gewicht des Zinkäthyls nur ungefähr bestimmen, indem ich das Aethyljodid, aus dem es erhalten war, wog.

Indem ich dies Maximalgewicht als Basis den Berechnungen zu Grunde legte und annahm, dass jede Spur Aethyljodid in Zinkäthyl verwandelt, so wie dass letzteres ohne Verlust mit Jod zusammengebracht worden sei, nahm jedes Atom Zinkäthyl 1.8 Atom Jod auf, welche Zahl die obige Gleichung augenscheinlich bestätigt, wenn wir die zahlreichen Verluste an Zinkäthyl berücksichtigen, welche mit den damit vorgenommenen Operationen verknüpft sind.

Einwirkung von Brom auf Zinkäthyl.

Die Einwirkung von Brom auf Zinkäthyl ist ausserordentlich heftig und von gefährlichen Explosionen begleitet, selbst wenn man ätherische Bromlösung mit verdünnter ätherischer Zinkäthyllösung, die bis — 15° C. abgekühlt ist, zusammenbringt. Richtet man dagegen den Versuch so ein, dass man in einer Flasche, welche ätherische Zinkäthyllösung enthält, eine Glasröhre mit etwas Brom gefüllt aufhängt, so geht bis zur Sättigung der Zinkäthyllösung durch allmähliche Absorption des Bromdampfes, die Zersetzung ganz ruhig vor sich. Die Produkte der Reaction sind Aethylbromid und Zinkbromid, ganz ähnlich den bei Einwirkung von Jod entstandenen.

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5Zn \\ BrBr \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C_4H_5Br \\ ZnBr \end{matrix}\right.$$

Einwirkung des Chlors auf Zinkäthyl.

Das Zinkäthyl entzündet sich mit einer bleichen Flamme im Chlorgas. Zink und Wasserstoff werden in Chloride verwandelt, während sich Kohlenstoff in Form von Russ abscheidet. Ich habe die Produkte einer gemässigten Einwirkung nicht studirt, weil die Materialien nur ... ohne zu grosse Erhöhung der Temperatur zu- ... bracht werden können. Doch kann kein Zweifel ... dass bei allmählicher Zersetzung, ähnlich wie

bei Brom, Aethylchlorür und Zinkchlorid als Zersetzungsprodukte auftreten.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5Zn\\ClCl\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}C_4H_5Cl\\ZnCl\end{matrix}\right.$$

Einwirkung des Schwefels auf Zinkäthyl.

Sorgfältig getrocknete Schwefelblumen äussern geringen Einfluss auf eine ätherische Zinkäthyllösung, aber Anwendung geringer Wärme reicht hin, eine lebhafte Reaction eintreten zu lassen. Der Schwefel verschwindet nach und nach, es entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag und gleichzeitig verbreitet sich ein starker Geruch nach Schwefeläthyl. Als Hauptprodukt dieser Zersetzung tritt die Doopelverbindung aus Schwefeläthyl und Zinksulfid, das Zinkmercaptid, auf, das auf folgende Weise entsteht:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5Zn\\SS\end{matrix}\right\} = C_4H_5S + ZnS.$$

Bei Anstellung des Versuchs scheint sich ein wenig freies Schwefeläthyl gebildet zu haben; dies entspräche folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5Zn\\SS\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}C_4H_5S\\ZnS\end{matrix}\right.$$

Die Einwirkung des Schwefels auf Zinkäthyl sieht man auch sehr deutlich an den vulkanisirten Kautschukröhren der zur Darstellung des Zinkäthyls nöthigen Apparate. Es bedeckt sich das vulkanisirte Gummi schon in Berührung mit dem Dampfe des Zinkäthyls mit kleinen Bläschen, die bedeutend anschwellen und dann mit geringen Explosionen zerplatzen, welche fortdauern, bis das Gummi zerstört ist.

Diese merkwürdige Eigenschaft des Zinkäthyls, in Berührung mit elektronegativen Elementen, kann nicht verfehlen, einen wichtigen Einfluss auf unsere Ansichten über die Bedingungen, denen Körper im Momente chemischer Veränderung unterworfen sind, auszuüben, ein Gegenstand, den Brodie so trefflich besprochen hat*), dessen

*) *Philos. Transactions.* 1850. p. 789.

sinnreiche Ansichten in den oben detaillirten Reactionen meiner Meinung nach, eine neue Stütze erhalten.

Das Verhalten des Zinkäthyls bestätigt auch die Vermuthungen, welche ich früher*) in Bezug auf eine molekular-symmetrische Form der organisch-metallischen Verbindungen ausgesprochen habe.

In den unorganischen Verbindungen des Zinks vereinigt sich dieses Metall blos mit einem Atom der andern Elemente, wovon nur ein sehr unbeständiges, noch nicht isolirtes höheres Oxyd die einzige Ausnahme macht. Das Zinkatom scheint also nur einen Punkt der Attraction zu haben, und so ist trotz der intensiven Verwandtschaften seiner Verbindung mit Aethyl eine Verbindung mit einem zweiten Körper nothwendig von Austreibung des Aethyls begleitet.

Einwirkung des Wassers auf Zinkäthyl.

Ich habe schon erwähnt**), dass Wasser und Zinkäthyl, mit einander in Berührung gebracht, sich augenblicklich in Zinkoxyd und Aethylwasserstoff zersetzen.

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5Zn \\ HO \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C_4H_5H \\ ZnO \end{matrix}\right.$$

In der That bediente ich mich dieser Reaction zur Analyse des Zinkäthyls, und es ist hier nur nöthig, den Beweis zu geben, welche Bestandtheile das dabei auftretende Gas enthält.

Zu diesem Zwecke zersetzte ich Zinkäthyl allmählich durch Wasser und sammelte das gasförmige Produkt. Es hatte alle physikalischen und chemischen Eigenschaften des Aethylwasserstoffs, die ich bereits früher beschrieben habe***), und lieferte die folgenden analytischen Resultate:

1) Rauchende Schwefelsäure verminderte nicht das Volumen des Gases.

2) Das Gas wurde vollständig vom gleichen Volumen Alkohol absorbirt.

---

*) *Philos. Transactions.* 1852. p. 438.

**) Ibid. 1852. p. 436.

***) *Journ. of Chem. Soc.* Vol. II. p. 288 und ibid. Vol. III, p. 341.

3) Druck des angewendeten Gases 31,04.
„ nach Hinzulassung des Sauerstoffs 346,80.
„ nach der Verbrennung 268,92.
„ „ „ Absorption der Kohlensäure 207,11.

Diese Zahlen stimmen sehr nahe mit den bei Verbrennung reinen Aethylwasserstoffs erhaltenen zusammen, von welchem 1 Volumen zur Verbrennung 3,5 Vol. Sauerstoff braucht, wobei 2 Vol. Kohlensäure entstehen.

Vol. d. brennbaren Gases.	Vol. d. verzehrten Sauerstoffs.	Vol. d. erzeugten Kohlensäure.
31,04	108,65	61,81
	3,5003	1,991

Aehnlich wird das Zinkäthyl durch wasserhaltige Säuren und die Wasserstoffverbindungen von Chlor, Brom, Jod, Fluor und Schwefel zersetzt.

Schliesslich danke ich meinem frühern Assistenten Hrn. J. Juffnell für die mir bei dieser Arbeit durch seine Geschicklichkeit und Genauigkeit geleisteten Dienste.

III.

Zur Geschichte der organischen Metallverbindungen.

Von

Dr. E. Frankland.

Unter diesem Titel hat Herr Löwig vor Kurzem eine Abhandlung in diesem Journal*) veröffentlicht, in welcher er die erste Entdeckung der organischen Metallverbindungen im Allgemeinen und insbesondere der organischen Verbindungen des Antimons, Wismuths, Zinns und Bleis in Anspruch nimmt.

Ich könnte diesen Anspruch Herrn Löwig's mit Stillschweigen übergehen und die Prüfung desselben dem unpartheiischen Geschichtschreiber der Wissenschaft überlassen, welche letztere bereits die Entdeckungen auf diesem Felde

*) Band LX, pag. 348.

der Untersuchung ihrer wahren chronologischen Ordnung nach aufgeführt hat, wenn nicht Herr Löwig in Folge seiner Auffassung der Daten einen directen Angriff auf meine chemische Ehre gerichtet hätte, welchen ich zurückweisen muss.

Nachdem Herr Löwig die Reihenfolge der Untersuchungen über organische Metallverbindungen, welche in seinem Laboratorium bis zum November 1852 gemacht worden sind, angegeben, klagt er mich der Nichtbeachtung dieser Untersuchungen an, da ich sie in meiner letzten Abhandlung über diesen Gegenstand nicht erwähnt habe.

Er sagt: „Es ist schwer zu begreifen, wie Frankland, im Angesicht solcher Thatsachen, im Jahre 1853 sagen konnte: Neuerdings haben Löwig und Schweizer auf demselben Felde zu arbeiten begonnen und die Bildung ähnlicher Verbindungen, welche Methyl und Amyl an der Stelle des Aethyls, und Wismuth und Phosphor an der Stelle des Antimons enthalten, *wahrscheinlich* gemacht."

Ich will mich nicht weiter bei der Auseinandersetzung der Uncorrectheit des obigen Auszugs aufhalten, sondern Herrn Löwig nur einfach erwidern, dass ich im Jahre 1853 keine Schrift über organische Metallverbindungen veröffentlicht habe. Der Aufsatz, den Herr Löwig im Sinne hat und über den er sich so ausspricht, war im Frühjahre 1852 geschrieben, am 10. Mai 1852 der *Royal Society* übergeben worden und am 17. Juni desselben Jahres gelesen, sodann in dem *Philos. Transact.* pro 1852 veröffentlicht. Es ist wahr, dass diese Abhandlung im März 1853 in Liebig's Annalen erschien, woselbst aber auf dem Titel bemerkt ist: Gelesen vor der *Royal Society* in London am 17. Juni 1852.

Ich weiss deshalb nicht, wie Herr Löwig zu dem irrigen Gedanken kommt, meine Schrift sei erst 1853 veröffentlicht und wie er glauben konnte, ich sei im Frühjahre 1852 mit den Experimenten über Stannäthyl bekannt gewesen, welche nicht vor November 1852 der Züricher naturforschenden Gesellschaft mitgetheilt wurden. Löwig ist daher nicht der Entdecker des Stannäthyls und seiner

Verbindungen, sondern sie sind zwei Mal entdeckt worden, ehe er uns von dem Vorhandensein derselben benachrichtigte. Ein Mal von mir und unmittelbar darauf von den Herren Cahours und Riche.

Nachdem ich hiermit die Anklage Herrn Löwig's in Betreff des Stannäthyls erörtert habe, gehe ich zu seinem Anspruche, bezüglich der ersten Entdeckung der Bildung organischer Metallverbindungen durch directe Einwirkung der Haloidverbindungen der organischen Radikale auf Metalle, über.

Im Jahre 1849 veröffentlichte ich den Aufsatz über Isolirung des Aethyls*), welchem in derselben Nummer von Liebig's Annalen die vorläufige Bemerkung folgte: „Ueber eine neue Reihe organischer Verbindungen, welche Metalle und Phosphor enthalten." Ich beschrieb darin die Bereitung, so wie die hauptsächlichsten Eigenschaften des Zinkmethyls und Zinkäthyls, und bewies die Zusammensetzung des ersteren sowohl durch das Studium seiner Zersetzungsprodukte durch Wasser, als durch die directe Analyse.

Seitdem hat diese Art der Erzeugung organischer Metallverbindungen der Untersuchung ein weites Feld geöffnet und die Darstellung einer grossen Reihe solcher Verbindungen fast sicher gemacht. Ich machte viele vorläufige Versuche mit andern Metallen, vorzüglich mit Antimon, Arsenik und Zinn, und überzeugte mich, dass unter analogen Umständen organische Verbindungen aller dieser Metalle entstehen können. Indem ich die Verbindungen des Wasserstoffs mit Metallen und Phosphor als die Repräsentanten der entsprechenden Verbindungen mit den Radikalen Methyl, Aethyl etc. nahm, habe ich das Vorhandensein folgender Verbindungen vorausgesagt. Die zu dieser Zeit schon bekannt gewesenen, habe ich in nachstehender Zusammenstellung mit * bezeichnet.

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXI, p. 171.

Wasserstoff-Reihe.	Methyl-Reihe.	Aethyl-R.	Butyl-R.	Valyl-R.	Amyl-R.	Phenyl-R.
ZnH	ZnC_2H_3*	ZnC_4H_5*	ZnC_6H_7	ZnC_8H_9	$ZnC_{10}H_{11}$	$ZnC_{12}H_5$
AsH_3*	$As(C_2H_3)_3$	$As(C_4H_5)_3$	$As(C_6H_7)_3$	$As(C_8H_9)_3$	$As(C_{10}H_{11})_3$	$As(C_{12}H_5)_3$
SbH_3*	$Sb(C_2H_3)_3$	$Sb(C_4H_5)_3$	$Sb(C_6H_7)_3$	$Sb(C_8H_9)_3$	$Sb(C_{10}H_{11})_3$	$Sb(C_{12}H_5)_3$
PH_3*	$P(C_2H_3)_3$*	$P(C_4H_5)_3$	$P(C_6H_7)_3$	$P(C_8H_9)_3$	$P(C_{10}H_{11})_3$	$P(C_{12}H_5)_3$

Man wird ersehen, dass dieses Verzeichniss eine grosse Reihe organischer Metallverbindungen enthält, welche seitdem entdeckt worden sind, und dass sie für künftige Untersuchungen in diesem Gebiete eine allgemeine Richtung giebt. Ich behielt mir die weitere Untersuchung dieses Gegenstandes in der unter den Chemikern üblichen Form vor und beschäftigte mich sogleich mit den zur Darstellung dieser Verbindungen nothwendigen Reactionen, hatte auch bereits in der Untersuchung des Stibäthyls, dessen Existenz durch obiges Schema angegeben ist, einige Fortschritte gemacht, als die erste Abhandlung Löwig's und

Schweizer's über diese Verbindung in den Verhandlungen der Züricher naturforschenden Gesellschaft erschien.

Durch meine Versetzung an das *College for civil engeneers Putney* und später nach Manchester wurde ich in der weiteren Verfolgung dieser Untersuchung so sehr zurückgehalten, dass ich erst im Frühjahr 1852 eine vollständige Geschichte der organischen, zinkhaltigen Verbindungen, so wie zugleich eine Beschreibung neuer Zinn und Quecksilber enthaltender Verbindungen geben konnte. Im Jahre 1850 erschien eine zweite Abhndlg. von den Herren Löwig und Schweizer über Stibäthyl, dieser folgten von Landolt aus demselben Laboratorio weitere über Stibmethyl und Stibmethylium im April 1851 und October 1852, so wie eine ebenfalls vor der Züricher naturforschenden Gesellschaft im November 1852 gelesene Abhandlung von Löwig über Stannäthyl.

In allen diesen Abhandlungen ist meiner frühern Untersuchungen über diesen Gegenstand keine Erwähnung geschehen, obwohl wenigstens eine meiner Abhandlungen über organische Metallverbindungen Hr. Löwig sehr gut bekannt gewesen sein muss. Er giebt davon Beweis, indem er mir die Ehre anthut, zu sagen, es habe ihn die Durchlesung meiner Abhandlung über Isolirung des Aethyls (welche unmittelbar in derselben Nummer von Liebig's Annalen der über organische Metallverbindungen voran geht) zur Untersuchung des Stibäthyls veranlasst.

Nur schwierig kann man sich denken, welcher Theil meiner Abhandlung über Aethyl Herrn Löwig bestimmt haben möchte, die fragliche Untersuchung zu unternehmen, und ich muss unzweifelhaft daraus schliessen, dass nur meine beistehende Abhandlung über Zinkmethyl und Zinkäthyl, welche bereits die Voraussetzung vom Vorhandensein des Stibäthyls enthielt, Herrn Löwig den Impuls zu seiner Untersuchung über organische Metallverbindungen gab.

Herr Löwig beansprucht aber doch die Entdeckung der ersten organischen Metallverbindung, durch directe Einwirkung der Haloïdverbindung des Aethyls auf Metalle

erhalten, und zwar, wie er in seiner Abhandlung „Zur Geschichte der organischen Metallverbindungen“ sagt, schon im Jahre 1842. Es heisst darin wörtlich*):

„Schon im Jahre 1842 suchte ich, *veranlasst durch die Untersuchung Bunsen's über das Kakodyl*, direct eine demselben entsprechende Antimonverbindung durch Einwirkung von Chlor- und Bromäthyl auf Antimonkalium darzustellen. Ich erhielt auf diese Weise eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, deren ich in der ersten Hälfte des zweiten Bandes meiner Chemie der organischen Verbindungen, welche im Jahre 1844, also 5 Jahre früher, als Frankland seine Arbeit veröffentlichte, in den Buchhandel kam, nur unter dem Namen Antimonäthyl erwähnte. Meine Zeit war durch die Herausgabe dieses Werkes, welches mich bis 1846 beschäftigte, so sehr in Anspruch genommen, dass ich zu der näheren Untersuchung dieser Verbindungen nicht gelangen konnte.“

Herr Löwig führt die Stelle in seiner Chemie der organischen Verbindungen nicht an, in welcher er das beschrieben hat, was er damals über Stibäthyl wusste.

Da dies die einzige Mittheilung war, welche der gelehrten Welt über diesen Gegenstand vor meiner Abhandlung über organische Metallverbindungen gemacht wurde, so ist es wichtig, diese Auslassung zu ergänzen. Die fragliche Stelle befindet sich auf Seite 433 der Abhandlung. Sie heisst dort wörtlich:

„Antimonäthyl (?). — Wird Antimonkalium (erhalten durch Glühen von Weinstein mit gleichen Theilen metallischem Antimon) im fein gepulverten Zustande mit Chloräthyl oder Bromäthyl längere Zeit in Berührung gelassen, und wird dann die festgewordene Masse einer Destillation unterworfen, so geht bei ziemlich hoher Temperatur eine farblose Flüssigkeit über, welche schwerer ist als Wasser, einen unangenehmen Geruch besitzt, an der Luft stark [illegible] anzieht und sich in eine halbdurchsichtige, weisse Masse verwandelt. Im Rückstande befindet sich viel

*) [illegible] LX. p. [illegible]

Chlorkalium. Die rauchende Flüssigkeit ist leicht in Weingeist und Aether, und auch in vielem Wasser ohne Trübung löslich. Wird zu der wässrigen Lösung Schwefelwasserstoff gesetzt, so entsteht ein hellgelber Niederschlag, welcher einen unangenehmen, lang anhaltenden Geruch besitzt, *ähnlich dem Mercaptan.* Wird der Niederschlag auf dem Wasserbade getrocknet, so schwärzt er sich unter Zersetzung. Im luftleeren Raume über Schwefelsäure kann er, ohne eine Veränderung zu erleiden, getrocknet werden. Concentrirte Salpetersäure zersetzt die Verbindung unter Feuererscheinung. Bei der trocknen Destillation entwickeln sich höchst unangenehm riechende Dämpfe, welche mit blauer Flamme, unter Bildung von schwefliger Säure, verbrennen und sich zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten; als Rückstand bleibt Schwefelantimon.

Der im luftleeren Raum getrocknete Körper enthält in 100 Theilen:

13,61 p. C. C und 2,81 p. C. H,

ein Verhältniss, wie im Aethyl."

Herr Löwig giebt an, es sei die Entdeckung des Kakodyls gewesen, welche ihn veranlasste, die directe Bildung einer ähnlichen Verbindung durch die Wirkung von Antimonkalium auf Bromäthyl zu versuchen. Es ist sehr schwierig zu begreifen, wie die Kenntniss des Kakodyls, welche man damals hatte, eine Vermuthung dieser Art veranlassen konnte. Denn obgleich wir gegenwärtig wissen, dass das Kakodyl Methyl enthält, so vermuthete doch kein Chemiker schon im Jahre 1842 seine rationelle Zusammensetzung und Hr. Löwig erwähnte nirgends in seiner 4 Jahre später gegebenen Beschreibung des Kakodyls, dass dieser Körper als Arsenmethyl betrachtet werden könnte. Im Gegentheil spricht er bestimmt aus*), dass das Kakodyl betrachtet werden müsse als ein Analogon des Glycyl, C_4H_7, und dass es aus einem zusammengesetzten Arsenikkohlenstoffatom, vereinigt mit einem zusammengesetzten Wasserstoffatom $\left.\begin{matrix}C_4\\As\end{matrix}\right\}H_6$ bestehe.

*) Chemie der organischen Verbindungen. Bd. II, p. 259. 1846.

Aber unabhängig von diesen Betrachtungen ist es klar, dass Herr Löwig nie eine Idee von einer Analogie zwischen seinem problematischen Antimonäthyl und dem Kakodyl hatte, sonst könnte er nie das Rauchen des Antimonäthyls an der Luft als eine Wasseranziehung betrachtet haben. Jeder Leser des citirten Paragraphen über Antimonäthyl wird daher wohl urtheilen können, ob Herr Löwig diese Verbindung analog dem Kakodyl betrachtete, oder als einen Repräsentanten der Haloïdverbindungen des Aethyls, mit welchen damals Selenäthyl und Telluräthyl in eine Classe gebracht wurden. Es sind von Hrn. Löwig keine Analysen der Verbindung gemacht worden, er *vermuthete* nur, dass es Antimonäthyl sei, denn die von ihm gemachte Verbrennung der im Vacuo getrockneten Schwefelverbindung, bewies blos, dass in derselben Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältniss vorhanden sind, wie im Aethyl. Aber diese Thatsache bewies nicht, dass dieser Körper eine organische Metallverbindung in dem Sinne sei, in welchem die Chemiker diesen Ausdruck jetzt verstehen. Der natürlichste Schluss, der aus Hrn. Löwig's Beschreibung der fraglichen Schwefelverbindung gezogen werden konnte, war der, dass es eine Verbindung von Schwefelantimon mit Aethylsulfid sei. Die wirkliche Verbindung von Stibäthyl und Schwefel enthält doppelt so viel Procente an Kohlenstoff und Wasserstoff, als Herr Löwig in der obigen Verbindung gefunden hat.

Wenn gleich die allmähliche Entdeckung der Verbindungen des Methyls und Aethyls mit Zink wenig Zweifel liess, dass der von Herrn Löwig fragweise Stibäthyl genannte problematische Körper Stibäthyl enthielt, so ist das doch nicht der geringste Beweis, dass dieser Chemiker ihn anders angesehen hat, als eine dem Aethylsulfür und Aethylselenür analoge Verbindung. Es findet sich in seiner Notiz über diesen Körper der bestimmte Beweis, dass er weder sein energisches Vereinigungsbestreben mit elektronegativen Elementen, noch seine Selbstentzündlichkeit vermuthete.

Kurz das Antimonäthyl als Analogon der Haloïdverbindungen des Aethyls betrachtet, zeigte so wenig Interesse

lass Hr. Löwig es nicht der Mühe werth hielt, sich seiner Existenz mit Gewissheit zu versichern. *Sieben Jahre* vergingen ohne eine Wiederholung des Experiments, und erst nach dem Erscheinen meiner Abhandlung über Zinkmethyl und Zinkäthyl, worin ich das Vorhandensein des Stibäthyls voraussagte, kehrte Herr Löwig zu diesem Gegenstande zurück.

Obgleich es unter den Chemikern nicht üblich ist, genau den Weg der Untersuchung einzuschlagen, welchen ein Anderer so eben betreten hat, wenn es nicht geschieht, um die Genauigkeit der Versuche oder die daraus gezogenen Schlüsse zu prüfen, so bin ich doch weit entfernt gewesen, mich über Herrn Löwig zu beklagen, freute mich vielmehr zu sehen, dass das neue Feld der Untersuchung Aussicht auf eine schnellere Ernte gab, als wenn ich allein mich damit beschäftigte, da ich genöthigt bin, ohne Beihülfe und unter anderen abziehenden Verhältnissen zu arbeiten.

Das Resultat hat in der That gezeigt, welcher Gewinn der Wissenschaft aus den Bestrebungen des Herrn Löwig erwachsen ist, denn unsere Kenntniss der organischen Metallverbindungen ist durch die schnelle Aufeinanderfolge der schätzbaren Untersuchungen aus seinem Laboratorium bereichert worden. Es sind dies Untersuchungen, für welche die Wissenschaft Hrn. Löwig und seinen Schülern dankbar verpflichtet ist; diese Verpflichtung aber würde sich kaum vergrössert haben, wenn es Hrn. Löwig gelungen wäre, mir den kleinen Antheil an dem Verdienste zu schmälern, welches vielleicht der Entdeckung der directen Methode der Bildung organischer Metallverbindungen und der des Stannmethyls, Stannäthyls und Stannamyls gebührt. *Suum cuique.*

IV.

Untersuchungen über Ilmenium, Niobium und Tantal.

Von

R. Hermann.

Bereits vor längerer Zeit habe ich Untersuchungen über die tantalähnlichen Säuren des Aeschynits und Ytterilmenits mitgetheilt und theils damals, theils später, bei Gelegenheit der Untersuchungen der Tantalerze, angegeben, dass die Säure des Aeschynits grosse Aehnlichkeit mit Niobsäure habe, sich aber doch durch ein viel geringeres spec. Gewicht und eine etwas andere Zusammensetzung ihrer Natronsalze von der Niobsäure unterscheide; die Säure des Ytterilmenits sei aber ganz verschieden von der Niobsäure, weshalb ich das in dieser Säure enthaltene Metall Ilmenium nannte. Als *später* H. Rose seine Untersuchungen über das Pelopium bekannt machte, erkannte ich, dass die Ilmensäure grosse Aehnlichkeit mit Pelopsäure habe, dass aber ihr spec. Gewicht viel niedriger sei und dass deshalb diese Substanzen auch nicht identisch sein könnten. Es schien mir übrigens möglich, dass diese Verschiedenheiten durch Beimengung von Tantalsäure zu den Säuren des Columbits von Bodenmais bewirkt werden könnten. Diese Unsicherheiten liessen sich nur durch fortgesetzte Untersuchungen und Aufsuchung von Methoden beseitigen, mit deren Hülfe die verschiedenen tantalähnlichen Substanzen getrennt werden konnten. Anfänglich fehlte mir aber zu dieser Arbeit ein hinreichender Vorrath von Columbit von Bodenmais und als ich später dieses Mineral in ausreichender Menge durch die Güte des Hrn. Prof. H. Rose und des Herrn Oberbergrath Fuchs erhielt, war Mangel an Zeit die Veranlassung, dass diese schwierigen Untersuchungen länger hinausgeschoben werden mussten, als mir lieb war.

Ich habe mich bei dieser neuen Reihe von Untersuchungen vorzugsweise mit den metallischen Säuren des

Tantalits von Kimito, des Columbits von Bodenmais, des Samarskits und Aeschynits vom Ilmengebirge beschäftigt.

Bei der Prüfung des Columbits von Bodenmais auf einen Gehalt an Tantalsäure ergab es sich, dass derselbe diese Substanz nicht enthalte. Das Tantalchlorid verhält sich nämlich gegen Salzsäure ganz anders, wie die Chloride der anderen tantalähnlichen Metalle. Das Tantalchlorid wird durch Salzsäure zersetzt und Tantalsäure abgeschieden, während die Chloride der anderen tantalähnlichen Metalle von Salzsäure ohne alle Zersetzung gelöst werden. Ausserdem habe ich den Grund der Verschiedenheit der Säure des Aeschynits von der aus Columbit von Bodenmais abgeschiedenen Niobsäure aufgefunden. Die Säure des Aeschynits ist nämlich keine Niobsäure, sondern eine der Niobsäure in ihren Eigenschaften sehr ähnliche und ihr äquivalent zusammengesetzte Sauerstoffverbindung des Ilmeniums. Im Samarskit ist, neben Ilmensäure, dieselbe Substanz enthalten. Auch kann Ilmensäure in die Säure des Aeschynits umgebildet werden, wenn man mit ihr weisses Chlorid darstellt und dieses durch Wasser zersetzt. Die auf diese Weise aus Ilmensäure dargestellte Säure verhält sich in jeder Beziehung wie die Säure des Aeschynits. Ilmenium bildet also, eben so wie Niobium, zwei verschiedene Chloride, ein gelbes und ein weisses. Die dem gelben Chloride äquivalente Säure ist die bisher von mir Ilmensäure genannte Substanz. Sie verhält sich sehr ähnlich, wie die aus dem gelben Chloride des Niobiums dargestellte und bisher Pelopsäure genannte Säure. Die dem weissen Chloride des Ilmeniums äquivalente Säure ist die tantalähnliche Säure des Aeschynits und verhält sich sehr ähnlich wie Niobsäure.

Es ist jetzt vor Allem nöthig, sich über die stöchiometrische Constitution und Nomenclatur der verschiedenen Oxyde der tantalähnlichen Metalle zu verständigen. Wir haben daher zu untersuchen, zu welcher Oxydationsreihe der Metalle die tantalähnlichen Säuren gehören.

Es ist bereits früher nachgewiesen worden, dass die im Mineralreiche vorkommenden Verbindungen der tantalähnlichen Säuren homöomorph mit Verbindungen der Titan-

säure und Wolframsäure seien. Pyrochlor, Mikrolith und Pyrrhit haben die Form des Perowskits und Columbit, Samarskit, Ytterilmenit und Polykras haben die Form von Mengit und Polymignit. Eben so werden in verschiedenen Mineralien die tantalähnlichen Säuren durch Titansäure und Zinnsäure vertreten. Es kann daher keinem Zweifel unterliegen, dass die tantalähnlichen Substanzen zur Oxydationsreihe des Zinns und Titans gehören. Aber es giebt auch Verbindungen von tantalähnlichen Säuren, die homöomorph mit Verbindungen der Wolframsäure sind; denn Columbit hat die Form von Wolfram und Fergusonit die von Scheelit.

Eben so werden in vielen Mineralien die tantalähnlichen Säuren durch Wolframsäure vertreten. Da nun, nach den bisherigen Annahmen, die Oxydationsreihen des Wolframs und Titans verschieden sind, so würden die erwähnten Erscheinungen im Widerspruche mit den Lehren der Wissenschaft stehen, nach welchen die tantalähnlichen Säuren nicht gleichzeitig als isomorph mit Titansäure und Wolframsäure betrachtet werden können. Dieser anscheinend unlösliche Widerspruch wird aber gehoben, wenn man die Atomgewichte von Wolfram und Molybdän auf die Hälfte herabsetzt und die Säuren dieser Metalle, eben so wie die Tantalsäure ($\dddot{\overline{\mathrm{Ta}}}$) nach den Formeln $\dddot{\overline{\mathrm{W}}}$ und $\dddot{\overline{\mathrm{Mo}}}$ zusammengesetzt betrachtet.

Bei den tantalähnlichen Metallen lassen sich bis jetzt vier verschiedene Oxydationsstufen nachweisen. Nämlich braune Oxyde, die bei der Einwirkung von Zink auf Lösungen von Niobsäure und Ilmensäure entstehen. Ferner zwei Säuren, die auf ein Atom Metall 1,5 und 2 Atome Sauerstoff enthalten, und beim Tantal noch ein Oxyd, welches auf 5 Atome Metall 6 Atome Sauerstoff enthält. Ausserdem kommen beim Niobium und Ilmenium noch graue Oxyde vor, die bei Einwirkung von reducirenden Substanzen, namentlich Wasserstoff, Kohlenoxyd, Salmiak u. s. w. auf die glühenden tantalähnlichen Säuren entstehen. Die Natur dieser grauen, manchmal auch blau gefärbten Oxyde ist aber noch nicht hinreichend aufge-

klärt, um hier berücksichtigt werden zu können. Sie sind offenbar ähnlich zusammengesetzt, wie die blauen Oxyde des Molybdäns und Wolframs, nämlich salzähnliche Verbindungen der höheren Oxydationsstufen der tantalähnlichen Metalle mit ihren niedrigeren.

Unter der Voraussetzung, dass das Atomgewicht des Wolframs und Molybdäns nur halb so gross sei, als bisher angenommen wurde, erhält man folgende Oxydationsreihen der zur Tantal-Gruppe gehörenden Metalle.

1. *Oxyde des Zinns.*

Zinnoxydul = $\dot{Sn}$

Zinnsäure = $\ddot{Sn}$

2. *Oxyde des Titans.*

Schwarzes Titanoxydul = $\dot{Ti}$ (?)

Titansäure = $\ddot{Ti}$

3. *Oxyde des Wolframs.*

Wolframoxydul (braunes Wolframoxyd) = $\dot{W}$; früher $\ddot{W}$.

Halbwolframigsaures Wolframoxydul (Blaues Wolframoxyd) = $\dot{W}_2\dddot{\overline{W}}$; früher $\dot{W}\dddot{W}$.

Wolframige Säure (Wolframsäure) = $\dddot{\overline{W}}$; früher $\dddot{W}$.

4. *Oxyde des Molybdäns.*

Molybdänsuboxydul (Schwarzes Molybdänoxydul) = $\dot{\overline{Mo}}$; früher $\dot{Mo}$.

Molybdänoxydul (Braunes Molybdänoyd) = $\dot{Mo}$; früher $\ddot{Mo}$.

Halbmolybdänigsaures Molybdänoxydul (Grünes Molybdänoxyd) = $\dot{Mo}_2\dddot{\overline{Mo}}$ (?).

Molybdänigsaures Molybdänoxydul = $\dot{Mo}\dddot{\overline{Mo}}$; früher $\ddot{Mo}\dddot{Mo}_2$.

Doppeltmolybdänigs. Molybdänoxydul (Blaues Molybdänoxyd) = $\dot{Mo}\dddot{\overline{Mo}}_2$; früher $\ddot{Mo}\dddot{Mo}_4$.

Molybdänige Säure (Molybdänsäure) = $\dddot{\overline{Mo}}$; früher $\dddot{Mo}$.

5. *Oxyde des Tantals.*

Dritteltantaligsaures Tantaloxydul = $\dot{Ta}_3\dddot{\overline{Ta}}$.

Tantalige Säure = $\dddot{\overline{Ta}}$.

6. *Oxyde des Niobiums.*

Nioboxydul = $\dot{\mathrm{Nb}}$ (?).
Niobige Säure (Pelopsäure) = $\dddot{\overline{\mathrm{Nb}}}$.
Niobsäure = $\ddot{\mathrm{Nb}}$.

7. *Oxyde des Ilmeniums.*

Ilmenoxydul = $\acute{\mathrm{Il}}$ (?).
Ilmenige Säure = $\dddot{\overline{\mathrm{Il}}}$.
Ilmensäure (Säure des Aeschynits) = $\ddot{\mathrm{Il}}$.

Die verschiedenen Verbindungen von Niobium und Ilmenium sind einander ausserordentlich ähnlich. Dies ist auch der Grund, weshalb sich sogar H. Rose, der sich bereits so vielfältig mit diesen Substanzen beschäftigt hat, zu meinem grossen Bedauern bis jetzt noch nicht von der Existenz des Ilmeniums hat überzeugen können. Es ist daher um so nöthiger, wiederholt auf die charakteristischen Unterschiede der verschiedenen Verbindungen der tantalähnlichen Metalle aufmerksam zu machen und sie noch schärfer in's Auge zu fassen.

Specifische Gewichte der tantalähnlichen Säuren.

Der Unterschied der specifischen Gewichte der tantalähnlichen Säuren ist sehr bedeutend, und da er zu gleicher Zeit leicht zu constatiren ist, so bietet er ein wichtiges Merkmal der verschiedenen Natur dieser Substanzen dar.

Es betragen nämlich die specifischen Gewichte von:

Tantaliger Säure ($\dddot{\overline{\mathrm{Ta}}}$) = 7,02—8,26.
Niobiger Säure (Pelopsäure) ($\dddot{\overline{\mathrm{Nb}}}$) = 5,49—6,72.
Niobsäure ($\ddot{\mathrm{Nb}}$) = 4,66—5,26.
Ilmeniger Säure ($\dddot{\overline{\mathrm{Il}}}$) = 4,80—5,00.
Ilmensäure ($\ddot{\mathrm{Il}}$) aus Samarskit = 4,02.
do. aus Aeschynit = 3,95—4,20.

Löthrohrverhalten der tantalähnlichen Säuren.

Die tantalige Säure giebt mit den Flüssen, sowohl in in der äusseren als inneren Flamme, farblose Gläser. Die niobige Säure (Pelopsäure) löst sich in der äusseren Flamme

eichlich in Phosphorsalz zu einem farblosen Glase auf. Bei stärkerer Sättigung wird die Perle opalisirend und nimmt dann in der innern Flamme eine bräunliche Färbung an.

Die ilmenige Säure verhält sich ganz ähnlich wie die niobige Säure. Nur löst sie sich schwieriger auf und die bräunliche Färbung der gesättigten Perle in der innern Flamme ist schwächer und oft kaum bemerkbar. Von der tantaligen Säure lässt sich die ilmenige Säure vor dem Löthrohre leicht dadurch unterscheiden, dass in den Gläsern schwimmende ungelöste Partien der ilmenigen Säure in der innern Flamme sogleich eine dunkelgraue Färbung annehmen, während die tantalige Säure weiss bleibt.

Die Niobsäure löst sich im Phosphorsalze reichlich zu einer in der äussern Flamme farblosen Perle. In der innern Flamme wird das Glas violett, bei Ueberschuss von Säure rein blau (H. Rose).

Ilmensäure wird von Phosphorsalz reichlich gelöst zu einer in der äussern Flamme farblosen Perle. In der innern Flamme wird dieselbe bei Ueberschuss von Säure intensiv braun und so dunkel, dass sie undurchsichtig wird. In keinem Falle habe ich mit reiner Ilmensäure ein blaues Glas erhalten können.

Verhalten der tantalähnlichen Säuren zu Galläpfeltinctur und eisenblausaurem Kali.

Wenn man die krystallisirten Natronsalze der tantalähnlichen Säuren in Wasser löst, dazu genannte Reagentien und hierauf Salzsäure in Ueberschuss setzt, so entstehen folgende Erscheinungen:

Die mit Galläpfeltinctur versetzten Flüssigkeiten geben Niederschläge, die folgende Farben zeigen:

tantalige Säure gelb;
niobige Säure orange;
Niobsäure ziegelroth;
ilmenige Säure licht rothbraun;
Ilmensäure rothbraun, wie Eisenoxyd.

Die mit eisenblausaurem Kali in Ueberschuss versetzten Lösungen der Natronsalze der tantalähnlichen

Säuren bleiben nach Zusatz von überschüssiger Salzsäure anfänglich ganz klar. Die Flüssigkeiten zeigen aber folgende Färbungen:

tantalige Säure schwefelgelb;
niobige Säure, Niobsäure, ilmenige Säure, Ilmensäure: dunkelbraunroth, fast so dunkel wie rother Wein.

Nach einiger Zeit trüben sich die Flüssigkeiten und es setzen sich Niederschläge ab, deren Farbe ist:

tantalige Säure schwefelgelb;
niobige Säure, Niobsäure, ilmenige Säure, Ilmensäure: braun in verschiedenen Nüancen und zwar niobige Säure am hellsten, Ilmensäure am dunkelsten gefärbt.

Verbindungen der tantalähnlichen Metalle mit Chlor.

Tantal verbindet sich nur in einer Proportion mit Chlor zu Ta_2Cl_3. Das reine tantalige Chlorid sublimirt in gelben Prismen, die beim Erwärmen leicht schmelzen und nach dem Erkalten wieder krystallisiren.

Niobiges und ilmeniges Chlorid haben eine gleiche stöchiometrische Constitution wie tantaliges Chlorid und auch eine ganz ähnliche äussere Beschaffenheit. Beide bilden gelbe Prismen, die in der Wärme leicht zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen und beim Erkalten wieder krystallisiren.

Niob- und Ilmenchlorid sind nach den Formeln $NbCl_2$ und $IlCl_2$ zusammengesetzt. Sie erscheinen gewöhnlich als weisse schwammige Massen. Wenn sie aber bei stärkerer Hitze sublimirt werden, so krystallisiren sie in seidenglänzenden weissen Prismen.

Die Verbindungen des Niobiums und Ilmeniums mit Chlor sind alle leicht löslich in warmer concentrirter Salzsäure. Zink färbt diese Lösungen sogleich braun und schlägt nach längerer Einwirkung braune Flocken aus diesen Lösungen nieder, die ich für Oxydul halte. Nach Entfernung des Zinks nehmen diese braunen Niederschläge

aus der Luft rasch Sauerstoff auf und werden wieder weiss.

Ganz verschieden verhält sich tantaliges Chlorid. Dasselbe wird nämlich von Salzsäure zerlegt, indem sich der grösste Theil des Tantals als weisser Niederschlag von tantaliger Säure abscheidet. In der Salzsäure bleibt nur eine sehr geringe Menge von tantaliger Säure gelöst, die durch Zink nicht reducirt, sondern nach längerer Einwirkung des Zinks und nach Sättigung der Säure in weissen Flocken von tantaliger Säure abgeschieden wird.

Bei der Darstellung der gelben Chloride von Niobium und Ilmenium kann man ganz der Vorschrift folgen, die H. Rose für die Bereitung des gelben Niobchlorids gegeben hat. Es ist dabei unerlässlich, dass man die Einwirkung von atmosphärischer Luft und von Wasserdämpfen so viel wie möglich ausschliesst. Letztere zersetzen die gelben Chloride sogleich in Salzsäure und niobige und ilmenige Säure. Der Sauerstoff der atmosphärischen Luft dagegen oxydirt die gelben Chloride bei höherer Temperatur sogleich zu Acichloriden und scheidet dabei weisse Chloride ab. Die gelben Chloride können daher nicht unter Einfluss von atmosphärischer Luft sublimirt werden; diese Operation muss stets in einem Strome von trocknem und ganz reinem Chlorgas vorgenommen werden.

Die Darstellung des gelben Tantalchlorids ist weniger schwierig, da dasselbe durch den Sauerstoff der Luft nicht zersetzt wird. Man reibe 1 Theil tantalige Säure mit $2^1/_2$ Theilen Kohle und etwas Zucker recht innig zusammen und glühe dieses Gemenge in einem bedeckten Tiegel gut aus. Die poröse Kohle bringe man in ein Porcellanrohr und glühe dasselbe zur Entfernung aller Feuchtigkeit zuerst in einem Strome von Kohlensäure und wenn sich keine Feuchtigkeit mehr zeigt, in Chlorgas. Die Operation ist beendet, wenn sich keine Dämpfe von Tantalchlorid mehr bilden. Im kalten Ende des Porcellanrohres findet man einen gelben Anflug, der ein Gemenge von gelbem tantaligen Chloride und Tantalacichlorid ist. Die Bildung von Acichlorid lässt sich nämlich bei diesen Operationen nie ganz vermeiden, weil die Kohle Wasserstoff enthält, der

mit dem Sauerstoffe der tantaligen Säure während der Einwirkung des Chlors Wasser bildet, welches einen Theil der gebildeten Chloride zersetzt. Jenes Gemenge von gelbem tantaligen Chloride und Acichlorid bringe man in ein, an einem Ende verschlossenes geräumiges Glasrohr und erhitze es. Dabei sublimirt sich ganz reines tantaliges Chlorid, theils in gelben Prismen, theils in gelben Tropfen, die nach dem Erkalten ebenfalls in gelben Prismen krystallisiren. Das früher von mir untersuchte Tantalchlorid, mit 40,0 p. C. Chlor, war jenes Gemenge von Tantalchlorid und Acichlorid. Es war mir nämlich damals noch unbekannt, dass sich beim Glühen eines Gemenges von Tantalsäure und Kohle in Chlorgas Acichlorid bilden könne und ist es mir erst später gelungen, durch Sublimation jenes Gemenges reines Tantalchlorid mit einem Gehalte von 50,66 p. C. Chlor darzustellen.

Die weissen Chloride von Niobium und Ilmenium können ganz so wie das tantalige Chlorid dargestellt werden. Im kalten Ende des Porcellanrohrs sublimirt sich ein Gemenge von gelbem und weissem Chloride und von Acichlorid. Man bringe dasselbe in ein an einem Ende verschlossenes geräumiges Glasrohr und erhitze anfänglich nur schwach. Dabei sublimirt sich zuerst gelbes Chlorid. Wenn sich kein gelbes Chlorid mehr zeigt, so schiebe man ein zweites engeres, an beiden Enden offenes Glasrohr in das erstere und erhitze das Gemenge von Neuem. Es entwickelt sich jetzt blos weisses Chlorid, das sich in dem zweiten Rohre anfänglich im amorphen schwammigen Zustande, später, bei stärkerer Erhitzung des Gemenges, im krystallisirten Zustande, als seidenglänzende Prismen absetzt. Die dem Gemenge ursprünglich beigemischten zum Theil auch aus einem Theile der gelben Chloride durch den Sauerstoff der Luft neu gebildeten Acichloride bleiben bei dieser Operation als ein graues Pulver zurück.

Die Analyse der Chloride der tantalähnlichen Metalle wird wie folgt ausgeführt. Das durch Sublimation gereinigte Chlorid wird in dem Glasrohre, in dem die Sublimation kurz vor der Analyse vorgenommen, und nachdem der das Acichlorid enthaltende Theil der Röhre abge-

hnitten worden war, gewogen. Hierauf schütte man daslbe in eine Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron ıd dampfe es mit dieser Lösung ein. Die eingetrocknete lzmasse wird wieder in Wasser gelöst und zuerst mit lpetersäure und dann mit Ammoniak übersättigt und e ungelöste tantalähnliche Säure abfiltrirt. Die filtrirte kalische Flüssigkeit wird wieder mit Salpetersäure überttigt und mit salpetersaurem Silber gefällt. Das Gewicht s gefällten Chlorsilbers giebt das Aequivalent des in m untersuchten Chloride enthaltenen Chlors, das von m Gewichte des Chlorids abgezogen, das Gewicht des ihm enthaltenen Metalls giebt.

Wollte man anders verfahren, nämlich die Chloride it Wasser, statt mit Natronlösung zersetzen, so entsteht r Uebelstand, dass die abgeschiedenen tantalähnlichen iuren nicht ganz unlöslich in Wasser sind und auch durch mmoniak nicht vollständig abgeschieden werden. Sie meln in diesem Zustande der aus Chlorsilicium abgehiedenen Kieselsäure. Aber durch Eindampfen einer 5sung von überschüssigem doppelt-kohlensauren Natron hen die tantalähnlichen Säuren in den unlöslichen Zuand über.

Die quantitative Zusammensetzung der Verbindungen r tantalähnlichen Metalle mit Chlor ist bei gleicher öchiometrischer Constitution sehr merklich verschieden, oraus hervorgeht, dass auch die Atom-Gewichte von antal, Niobium und Ilmenium verschieden sind.

Es enthielten nämlich:

'antaliges Chlorid	(Ta_2Cl_3):	Tantal	49,34,	Chlor	50,66
Iiobiges „	(Nb_2Cl_3):	Niobium	59,165,	„	40,835
lmeniges „	(Il_2Cl_3) :	Ilmenium	57,56,	„	42,44
Iiobchlorid	($NbCl_2$) :	Niobium	51,82,	„	48,18
lmenchlorid	($IlCl_2$) :				
a) aus Samarskit:		Ilmenium	49,74,	„	50,26,
b) „ Aeschynit:		„	49,76,	„	50,24,
c) „ Fluor-Pyrochlor:		„	49,87,	„	50,03.

Natronsalze der tantalähnlichen Säuren.

Die krystallisirten Natronsalze der tantalähnlichen Säuren erhält man durch Schmelzen der Säuren mit überschüssigem Natronhydrat, Lösen der geschmolzenen Masse in möglichst wenig kochendem Wasser und Abkühlen der heiss filtrirten Lösung unter Abschluss von Luft.

Die so erhaltenen krystallisirten Natronsalze der tantalähnlichen Säuren haben unter einander die grösste Aehnlichkeit. Sie bilden gewöhnlich blättrige Aggregate prismatischer Krystalle, die die grösste Aehnlichkeit haben mit den blättrigen Aggregaten, in denen die Eisprismen als Reif erscheinen. Nur beim ilmensauren Natron habe ich ausser dieser Form auch büschel- und sternförmige Aggregate bemerkt. Letztere hatten ganz das Ansehen der Schneesterne und bestanden wie diese aus sechs Strahlen, die unter einander gleiche Winkel bildeten. Dies macht es sehr wahrscheinlich, dass die Krystalle des ilmensauren Natrons zum hexagonalen Krystallsystem gehören.

Die krystallisirten Natronsalze der tantalähnlichen Säuren sind in 13 Theilen kochendem und 24 Th. kaltem Wasser löslich. Enthält aber das Wasser überschüssiges Natronhydrat, so sind sie viel schwerer löslich. Wenn man daher zu einer concentrirten Lösung dieser Salze in reinem Wasser Natronlauge setzt, so fällt ein grosser Theil des gelösten Salzes sogleich als ein krystallinisches Pulver nieder.

Ausserdem erhält man mit den tantalähnlichen Säuren nur bei Gegenwart von überschüssigem Natronhydrat krystallisirte Salze. Löst man die krystallisirten Salze in möglichst wenig kochendem Wasser und lässt man diese Lösung erkalten, so erhält man jetzt keine Krystalle des gelösten Salzes wieder, sondern es scheidet sich ein weisses Pulver ab, welches mehr Säure enthält, als das gelöste Salz, und in der Lösung bleibt ein Salz mit überschüssigem Natron. Manchmal wird jenes weisse Pulver auch krystallinisch und erscheint dann in kleinen weissen Kugeln, die aus concentrischen Aggregaten prismatischer Krystalle

‹stehen, wie die Wawellit-Kugeln. Eben so ist das weisse ılver, welches man erhält, wenn man die tantalähnlichen ıuren mit Natronhydrat schmilzt und das überschüssige atronhydrat mit wenig Wasser auszieht, saures Salz.

Im Allgemeinen haben die tantalähnlichen Säuren rosse Neigung, saure oder basische Salze zu bilden. Nur ie tantalige Säure bildet beim Krystallisiren aus einer ösung mit überschüssigem Natronhydrat neutrales Salz = $\dot{Na}\overline{\dddot{T}a}$. Dasselbe ist bald mit 5, bald mit 7 At. Wasser erbunden.

Unter denselben Umständen erzeugen niobige Säure nd Niobsäure, ilmenige Säure und Ilmensäure Natronsalze, ie nach nachstehenden Formeln zusammengesetzt sind:

$$\dot{Na}_3\overline{\dddot{N}b}_2 + 19\dot{\overline{H}}$$
$$\dot{Na}_3\overline{\dddot{I}l}_2 + 19\dot{\overline{H}}$$
$$\dot{Na}_2\ddot{N}b_3 + 18\dot{\overline{H}}$$
$$\dot{Na}_3\ddot{I}l_4 + 20\dot{\overline{H}}$$

Bei der Analyse dieser Salze wurde folgendes Verıhren befolgt. Die krystallisirten Salze wurden mit reinem 'asser abgewaschen und zwischen Papier getrocknet. abei muss man aber rasch verfahren, weil diese Salze ısserordentlich leicht verwittern und dabei einen Theil ıres Wassers verlieren. Man trockne nur so weit, dass ıs Salz das Papier nicht mehr nässt. Hierauf glühe man ıs Salz zur Bestimmung des Wassergehalts. Beim Eritzen verändern diese Salze ihre Form nicht, schmelzen ıch nicht. Sie werden aber dabei undurchsichtig. Das eglühte Salz zerreibe man und schmelze es mit einer inreichenden Menge von saurem schwefelsaurem Ammoiak. Dabei entsteht eine klare Salzmasse, die sich in altem Wasser ganz klar auflöst. Ammoniak fällt aus ieser Auflösung die tantalähnlichen Säuren in durchcheinenden Flocken, die auf einem Filter gesammelt, gut ısgewaschen und mit dem Filter verbrannt werden. Nach tarkem Glühen bleiben die tantalähnlichen Säuren in reinem Zustande zurück. Der Natrongehalt wird aus der Differenz des Gewichts der reinen Säuren und der zur Analyse verwandten wasserfreien Natronsalze berechnet.

Man erhielt auf diese Weise folgende Zahlen, die ebenfalls den Beweis liefern werden, dass Ilmenium und Niobium verschiedene Substanzen sind und verschiedene Atomgewichte haben. Es gaben nämlich:

Tantaligsaures Natron ($\dot{N}a\overset{\cdots}{T}a$): Tantalige S. a) 80,28
Natron a) 19,72
" " " Tantalige S. b) 80,11
Natron b) 19,89
Niobigsaures Natron ($\dot{N}a_3\overset{\cdots}{N}b_2$): Niobige S. a) 79,25
Natron a) 20,75
" " " Niobige S. b) 79,16
Natron b) 20,84
Ilmenigs. Natron ($\dot{N}a_3\overset{\cdots}{I}l_2$): Ilmenige S. a) 77,47 Natron a) 22,53
" " " " " b) 77,54 " b) 22,46
" " " " " c) 77,58 " c) 22,42
" " " " " d) 77,77 " d) 22,23
Niobsaures Natron ($\dot{N}a_2\ddot{N}b_3$): Niobsäure a) 81,70 Natron a) 18,30
Ilmensaures Natron ($\dot{N}a_3\ddot{I}l_4$);
1) mit Säure a. Samarskit: Ilmensäure a) 79,18 Natron a) 20,82
2) " " " Aeschynit: " a) 79,16 " a) 20,84
" " " " " b) 78,96 " b) 21,04

Hat man es mit Gemengen von Niobsäure und niobiger Säure, Ilmensäure und ilmeniger Säure zu thun, so bilden dieselben nicht immer Gemenge von Natronsalzen, die den normalen Salzen dieser Säuren entsprechen. Häufig entstehen dabei Doppelsalze, in denen mehr Natron enthalten ist. Ich habe solche Doppelsalze der Säuren des Niobiums und Ilmeniums entstehen sehen, in denen 24,9 und 28,39 p. C. Natron enthalten waren. Letzteres Salz war namentlich die früher von mir für einfach-ilmensaures Natron gehaltene Verbindung.

Verhalten der salpetersauren und schwefelsauren tantalähnlichen Säuren gegen concentrirte Salzsäure.

Wenn man die Natronsalze der verschiedenen tantalähnlichen Säuren in Wasser löst und zu diesen Lösungen Mineralsäuren in Ueberschuss setzt, so entstehen Nieder-

schläge, welche Verbindungen der tantalähnlichen Säuren mit den zu ihren Lösungen zugesetzten Mineralsäuren sind. Mit Salzsäure entstehen also salzsaure, mit Salpetersäure salpetersaure und mit Schwefelsäure schwefelsaure tantalähnliche Säuren.

Besonders interessant sind die Verbindungen der Schwefelsäure mit den tantalähnlichen Säuren. Man kann drei verschiedene Arten solcher Verbindungen von Schwefelsäure mit tantalähnlichen Säuren unterscheiden, deren äussere Beschaffenheit und deren Verhalten gegen concentrirte Salzsäure verschieden ist. Ich werde diese drei verschiedenen Verbindungen der Schwefelsäure mit tantalähnlichen Säuren: A-Sulphate, B-Sulphate und C-Sulphate nennen.

Die A-Sulphate der tantalähnlichen Säuren entstehen, wenn man dieselben mit ihrem achtfachen Gewichte saurem schwefelsauren Kali in klaren glühenden Fluss bringt und die feingeriebene Salzmasse so lange mit Wasser auswäscht, als dasselbe noch Schwefelsäure aufnimmt. Dabei bleiben Verbindungen zurück, die nach dem Trocknen ein lockeres weisses Pulver darstellen. In starker Glühhitze entwickeln diese Verbindungen Schwefelsäure, und zurück bleiben die tantalähnlichen Säuren im reinen Zustande, als weisse Stücke, die bei gelindem Drucke zu einem weissen Pulver zerfallen.

Die B-Sulphate bilden sich, wenn man zu den Lösungen der tantalähnlichen Säuren in Salzsäure Schwefelsäure oder schwefelsaures Kali setzt. Dadurch entstehen pulverförmige Niederschläge, die in ihrem Aeussern grosse Aehnlichkeit mit den A-Sulphaten haben, die aber mehr Schwefelsäure enthalten, als letztere und die sich auch zum Theil gegen concentrirte kochende Salzsäure anders verhalten, als die A-Sulphate. Durch Waschen mit Wasser verlieren sie Schwefelsäure und verwandeln sich in A-Sulphate.

Die C-Sulphate der tantalähnlichen Säuren bilden sich, wenn man ihre Natronsalze mit einer hinreichenden Menge von saurem schwefelsauren Ammoniak schmilzt. Dabei

werden die Natronsalze zerlegt und es bilden sich ganz klare Salzmassen, die sich in kaltem Wasser ganz klar lösen. Wenn man aber diese Lösungen erwärmt, so scheiden sich die C-Sulphate als der Thonerde ähnliche durchscheinende Niederschläge ab. Die C-Sulphate verlieren beim Waschen mit Wasser fortwährend Schwefelsäure und verwandeln sich endlich in Hydrate der tantalähnlichen Säuren.

Das Verhalten der Nitrate und der B-Sulphate der tantalähnlichen Säuren gegen concentrirte kochende Salzsäure ist sehr verschieden und bietet ein Hülfsmittel dar, um ilmenige Säure von Ilmensäure und niobige Säure von Niobsäure zu trennen. Bei Untersuchung dieses Verhaltens ist aber zu berücksichtigen, dass die Niederschläge im frisch gefällten Zustande angewandt und rasch abfiltrirt werden müssen. Auch darf man sie nicht auswaschen. Lässt man die Niederschläge längere Zeit stehen, verliert man viel Zeit beim Filtriren oder wäscht man sie auf dem Filter aus, so gehen die Verbindungen der tantalähnlichen Säuren mit Salpetersäure und Schwefelsäure leicht in den unlöslichen Zustand über und man erhält fehlerhafte Resultate. Die Niederschläge müssen, auf schnell laufendem groben Filtrirpapiere gesammelt werden und sogleich, nachdem sie eben abgetropft haben, noch feucht vom Filter genommen und mit einer Menge concentrirter Salzsäure gekocht werden, die nicht unter 5 Unzen Säure auf 20 Gran wasserfreier tantalähnlicher Säure betragen darf. Die feuchten Niederschläge zerreibe man mit der Salzsäure zur Entfernung aller Klumpen, schütte die ganze homogene Flüssigkeit in einen geräumigen Glaskolben und bringe sie im Sandbade zum Kochen. Hierauf setze man der sauren Flüssigkeit die doppelte Menge der angewandten Salzsäure kochendes Wasser zu.

Unter diesen Umständen verhalten sich die verschiedenen Verbindungen der tantalähnlichen Sääreu mit Salpetersäure wie folgt:

Das Nitrat der niobigen Säure (Pelopsäure), $\dddot{\overline{N}}b$, bleibt vollständig ungelöst, wenn es rein war. Ist der niobigen

Säure viel Niobsäure beigemengt, so löst sich die niobige Säure grösstentheils auf.

Das Nitrat der tantaligen Säure bleibt grösstentheils ungelöst. Von 20 Gran tantaliger Säure blieben 15 Gran ungelöst und nur 5 Gran wurden von 5 Unzen kochender Salzsäure gelöst.

Das Nitrat der ilmenigen Säure verhält sich ganz so, wie das Nitrat der tantaligen Säure. Der grösste Theil blieb ungelöst und nur ein kleiner Theil der ilmenigen Säure wurde von der kochenden Salzsäure gelöst. Ist aber der ilmenigen Säure viel Ilmensäure beigemengt, so löst sie sich grösstentheils auf.

Die Nitrate der Ilmensäure und Niobsäure werden von der kochenden Salzsäure vollständig gelöst, nachdem ihnen ihre doppelte Menge kochendes Wasser zugesetzt wurde. Ohne Zusatz von Wasser bleiben die sauren Flüssigkeiten trübe von einer weissen Ausscheidung, die unlöslich in concentrirter, aber löslich in verdünnter Salzsäure ist.

Was die Verbindungen der Schwefelsäure mit den tantalähnlichen Säuren anbelangt, so sind die A-Sulphate der tantalähnlichen Säuren alle unlöslich in kochender Salzsäure. Eben so sind die B-Sulphate der niobigen und ilmenigen Säure unlöslich. Dagegen lösen sich die B-Sulphate der Ilmensäure und der Niobsäure vollständig in kochender Salzsäure auf.

Bemerkungen über die Trennung von Tantal, Niobium und Ilmenium, so wie über die Zusammensetzung des Columbits von Middletown.

Aus vorstehend beschriebenem Verhalten der Nitrate und Sulphate der tantalähnlichen Säuren gegen concentrirte kochende Salzsäure ergiebt sich, dass es keine Schwierigkeit macht, niobige Säure von Niobsäure und ilmenige Säure von Ilmensäure zu trennen. Man behandele, nämlich, wie später noch ausführlich angegeben werden wird, die B-Sulphate dieser Verbindungen mit kochender Salzsäure, wobei sie zerlegt werden. Eben so giebt das besondere Verhalten des tantaligen Chlorids gegen concen-

trirte Salzsäure ein Mittel an die Hand, tantalige Säure von den anderen tantalähnlichen Substanzen zu trennen. Man löse nämlich die Chloride in concentrirter Salzsäure. Dabei wird die tantalige Säure fast vollständig abgeschieden, während die anderen Chloride gelöst bleiben. Dagegen ist bis jetzt noch keine Methode bekannt, um Niobium von Ilmenium zu trennen. Dass übrigens die im Samarskit, Aeschynit und Fluo-Pyrochlor enthaltenen Oxyde des Ilmeniums kein Niobium enthielten, dürfte aus der constanten Gleichheit der Zusammensetzung ihrer Natronsalze und Chloride unzweifelhaft hervorgehen. Wenn dieselben Gemenge gewesen wären, so hätten die aus diesen Mineralien abgeschiedenen Säuren grössere Schwankungen in den specifischen Gewichten und die mit ihnen dargestellten Salze und Chloride grössere Schwankungen in ihrer Zusammensetzung zeigen müssen, als dies der Fall war. Die Ilmensäure aus Aeschynit hatte nämlich ein spec. Gewicht von 3,95—4,20; die aus Samarskit von 4,02. Das Natronsalz der Ilmensäure aus Aeschynit enthielt 20,84—21,04 p. C., das der Ilmensäure aus Samarskit 20,82 p. C. Natron. Das weisse Chlorid der Säure aus Aeschynit enthielt 50,26 p. C., das der Säure aus Samarskit 50,24 p. C., und das der Säure des Fluo-Pyrochlors 50,13 p. C. Chlor. Natronsalze der ilmenigen Säure aus Samarskit, die durch verschiedene Bereitungen dargestellt worden waren, nachdem man zuvor die ilmenige Säure den verschiedensten Behandlungen, theils durch Einwirkung von concentrirten Säuren, theils durch fractionirte Krystallisationen unterworfen hatte, gaben stets eine constante Zusammensetzung, indem der Natrongehalt nur in den engen Gränzen von 22,23—22,53 schwankte, Differenzen, die nicht grösser sind, als sie gewöhnlich durch Beobachtungsfehler bewirkt werden. Es dürfte demnach die Annahme als gerechtfertigt erscheinen, dass sowohl Aeschynit, als Samarskit und Fluo-Pyrochlor von tantalähnlichen Substanzen nur ilmenige und Ilmensäure, ohne alle Beimengungen von Oxyden des Niobiums enthalten. Dagegen können in anderen Mineralien Gemenge der Oxyde des Ilmeniums und Niobiums enthalten sein. Um dies zu entscheiden,

bleibt nichts übrig, als eine sorgfältige Vergleichung der specifischen Gewichte und der Zusammensetzung der Chloride und der Natronsalze dieser Gemenge mit denen der reinen Substanzen.

Ein solches Mineral, welches ein Gemenge von niobiger und ilmeniger Säure enthält, ist der Columbit von Middletown. Die in diesem Mineral enthaltene tantalähnliche Substanz wurde bereits im Jahre 1801 von Hatchett untersucht, für einfach gehalten und Columbium genannt. 1809 glaubte Wollaston zu finden, dass das Columbium identisch sei mit Tantal, obgleich es Wollaston nicht entging, dass die im Columbite enthaltene metallische Säure ein geringeres spec. Gewicht habe, als die Säure des Tantalits. 1847 untersuchte H. Rose den Columbit von Middletown. Er fand, dass die in diesem Minerale enthaltene metallische Säure im Allgemeinen die Eigenschaften hatte, wie die aus Columbit von Bodenmais abgeschiedene. Nur ihr spec. Gew. war niedriger, woraus H. Rose schloss, dass der Columbit von Middletown, eben so wie der von Bodenmais, ein Gemenge von Niobsäure und Pelopsäure enthalte; nur wäre im amerikanischen Columbite, wegen seines geringeren spec. Gewichts, mehr Niobsäure und weniger Pelopsäure enthalten, als im bayrischen. Später wurde der Columbit von Middletown auch von mir untersucht. Ich fand, dass nicht allein das spec. Gew. der in diesem Minerale enthaltenen tantalähnlichen Säuren niedriger, als das der im Columbite von Bodenmais enthaltenen sei, sondern, dass sie auch eine grössere Sättigungs-Capacität hatten, woraus ich schloss, dass der Columbit von Middletown, neben den Oxyden des Niobiums, auch Ilmensäure enthalten müsse.

Die Richtigkeit dieses Schlusses hat sich bei der kürzlich angestellten neuen Untersuchung der tantalähnlichen Säuren des Columbits von Middletown bestätigt. Da dieses Mineral das erste ist, in dem ein Zusammenvorkommen von Oxyden des Niobiums und Ilmeniums nachgewiesen werden konnte, so wird die Untersuchung der tantalähnlichen Säuren dieses Minerals zugleich als Beispiel dienen können, wie aus Gemengen von Säuren des

Niobiums und Ilmeniums, die nicht direct geschieden werden können, die Quantität der Gemengtheile gefunden werden kann.

Der Columbit von Middletown wurde durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali aufgeschlossen, die noch feuchte tantalähnliche Säure mit Schwefelammonium digerirt und dadurch etwas Zinnoxyd und Wolframsäure ausgezogen. Die von Schwefeleisen schwarz gefärbte tantalähnliche Säure wurde mit Salzsäure digerirt, wobei sich das Eisen löste und tantalähnliche Säuren zurückblieben, die stark ausgeglüht wurden. Die so dargestellten rohen tantalähnlichen Säuren waren jetzt ganz weiss und hatten ein spec. Gew. von 5,10. Vor dem Löthrohre mit Phosphorsalz in der innern Flamme geschmolzen, entstand ein blaues Glas. Diese blaue Färbung war aber der tantalähnlichen Säure nicht eigenthümlich, sondern rührte von Wolframsäure her, die durch Schwefelammonium nicht vollständig aus der tantalähnlichen Säure ausgezogen worden war. Am Besten gelang es, dieselbe vollständig abzuscheiden, wenn man die tantalähnliche Säure mit Natronhydrat schmolz, das Salz in kochendem Wasser löste und diese Lösung unter fortwährendem Umrühren in überschüssige Salzsäure goss. Dabei wurden die tantalähnlichen Säuren gelöst und die Wolframsäure schied sich in weissen Flocken ab, die abfiltrirt werden konnten. Aus der sauren Lösung fällte jetzt überschüssiges Ammoniak tantalähnliche Säuren, die das Phosphorsalz nicht mehr blau, sondern braun färbten.

57 Gran dieses Gemenges von tantalähnlichen Säuren wurden mit Natronhydrat geschmolzen, in Wasser gelöst, mit Salpetersäure in Ueberschuss versetzt und mit Ammoniak neutralisirt. Der Niederschlag bestand jetzt aus Verbindungen der tantalähnlichen Säuren mit Salpetersäure. Er wurde, ohne ausgewaschen zu werden, noch feucht vom Filter genommen, mit 15 Unzen concentrirter Salzsäure gekocht und zu der sauren Flüssigkeit 30 Unzen kochendes Wasser gesetzt. Dabei blieb der grösste Theil der tantalähnlichen Säuren, nämlich 38 Gran, ungelöst. In der filtrirten sauren Flüssigkeit wurden 600 Gran schwefel-

saures Kali gelöst. Es bildete sich dabei nach und nach ein weisser Niederschlag von B-Sulphaten. Nach 24 Stunden wurde die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron abgestumpft und zuletzt mit Ammoniak in geringem Ueberschuss versetzt. Der Niederschlag wurde, ohne ausgewaschen zu werden, noch feucht vom Filter genommen und wieder mit 5 Unzen concentrirter Salzsäure gekocht. Jetzt blieben 5,75 Gran B-Sulphate ungelöst und aus der sauren Lösung fällte Ammoniak 13,25 Gran tantalähnliche Säure.

Man erhielt also aus jenen 57 Gran des Gemenges der tantalähnlichen Säuren des Columbits von Middletown:

Säuren aus der in Salzsäure unlöslichen Verbindung mit Salpetersäure	38,00 Gran
Säuren aus den in Salzsäure unlöslichen B-Sulphaten	5,75 „
In Salzsäure lösliche tantalähnliche Säure	13,25 „
	57,00 Gran

Die in Salzsäure lösliche tantalähnliche Säure hatte nach dem Ausglühen ein spec. Gew. von 4,05. Sie färbte das Phosphorsalz stark braun und verhielt sich in jeder Beziehung wie Ilmensäure.

Das in Salzsäure unlösliche Gemenge der tantalähnlichen Säuren hatte ein spec. Gew. von 5,17. Es verhielt sich gegen Reagentien, wie ein Gemenge von niobiger Säure und ilmeniger Säure und bildete mit Natron ein krystallisirtes Salz, das aus verworrenen Anhäufungen kleiner glasglänzender Prismen bestand. Dieses Salz ent hielt im wasserfreien Zustande:

Tantalähnliche Säuren	78,85
Natron	21,15
	100,00

Da die Verbindungen der in diesem Natronsalze enthaltenen tantalähnlichen Säuren mit Salpetersäure und Schwefelsäure in concentrirter kochender Salzsäure unlöslich waren, und sich sonst ganz wie ein Gemenge von niobiger Säure und ilmeniger Säure verhielten, was sowohl durch das spec. Gewicht als auch durch die quantitative Zusammensetzung des Natronsalzes bestätigt wird, so lässt

sich die in diesem Gemenge enthaltene Proportion beider Säuren aus der Zusammensetzung dieses Natronsalzes berechnen. Ilmenigsaures Natron ist nämlich nach der Formel $\dot{Na}_3\dddot{Il}_2$ und niobigsaures Natron nach der Formel $\dot{Na}_3\dddot{Nb}_2$ zusammengesetzt. Die Formel obigen Gemenges der Natronsalze beider Säuren wäre demnach

$$\dot{Na}_3 \begin{cases} \dddot{Il}_2 \\ \dddot{Nb}_2 \end{cases}$$

Das Atomgewicht des aus Columbit von Middletown dargestellten Gemenges von $\dddot{Il}$ und $\dddot{Nb}$ beträgt, aus obigem Natronsalze berechnet, 2185,95. Das Atomgewicht von $\dddot{Il}$ ist 2042,0 und das von $\dddot{Nb}$ ist 2230,14. Jenes Gemenge bestand demnach aus 3,2 Theilen niobiger Säure und 1 Th. ilmeniger Säure. In 100 Theilen würden demnach die tantalähnlichen Säuren des Columbits von Middletown bestehen aus:

Niobiger Säure	58,44
Ilmeniger Säure	18,26
Ilmensäure	23,30
	100,00

Bei dieser Art von Berechnung der Zusammensetzung von Gemengen von Oxyden des Ilmeniums und Niobiums hat man aber darauf zu sehen, dass in dem Natronsalze, dessen Zusammensetzung der Berechnung zu Grunde gelegt wird, nur Säuren von gleicher stöchiometrischer Constitution enthalten sind, was durch vorhergehende Scheidung der Nitrate und B-Sulphate der tantalähnlichen Säuren vermittelst Salzsäure bewirkt werden muss. In dem oben untersuchten Natronsalze waren nur $\dddot{Il}$ und $\dddot{Nb}$ enthalten. Wäre ihm $\ddot{Il}$ oder $\ddot{Nb}$ beigemengt gewesen, so hätten Doppelsalze entstehen können, deren Natrongehalt sehr schwankend ist. Ich habe früher mit den ungeschiedenen tantalähnlichen Säuren desselben Stücks von Columbit von Middletown, was auch zu diesen Untersuchungen diente, mit Natron ein basisches Doppelsalz erhalten, welches 25,38 p. C. Wasser und 24,59 p. C. Natron enthielt. Dieses Doppelsalz bestand demnach im wasserfreien Zustande aus:

		Sauerstoff.	Gefund.	Berechn.
Niobiger Säure	44,07	7,94	1,26	1,26
Ilmeniger „	13,77			
Ilmensäure	17,57	3,28	0,52	0,57
Natron	24,59	6,29	1	1
	100,00			

Dieses Doppelsalz war demnach $3\dot{Na}\left\{\begin{matrix}\dddot{Nb}\\ \ddot{Il}\end{matrix}\right. + 2\dot{Na}_2\ddot{Il}$ und wasserhaltigen Zustande $3\dot{Na}\left\{\begin{matrix}\dddot{Nb}\\ \ddot{Il}\end{matrix}\right. + 2\dot{Na}_2\ddot{Il} + 35\dot{H}$.

Columbit von Middletown, mit einem spec. Gew. von 30 und zwar dasselbe Stück, welches auch zu vorstender Analyse der in diesem Minerale enthaltenen tanlähnlichen Säuren gedient hatte, gab bei meinen früheren ersuchen:

Wolframsäure	0,26
Tantalähnliche Säuren	78,22
Zinnsäure	0,40
Eisenoxydul	14,06
Manganoxydul	5,63
Magnesia	0,49
	99,06

Nach vorstehender Analyse der in diesem Minerale ıthaltenen tantalähnlichen Säuren würde der Columbit n Middletown bestehen aus:

		Sauerstoff.		Gefund.	Berechn.
Wolframsäure	0,26	0,05	8,28	1,81	1,80
Niobige Säure	45,71	6,14			
Ilmenige Säure	14,28	2,09			
Ilmensäure	18,23	3,40	3,48	0,76	0,80
Zinnsäure	0,40	0,08			
Eisenoxydul	14,06	3,12	4,57	1	1
Manganoxydul	5,63	1,26			
Magnesia	0,49	0,19			
	99,06				

Die Formel des Columbits von Middletown wäre emnach:

$$3\dot{R}\left\{\begin{matrix}\dddot{Nb}\\ \ddot{Il}\end{matrix}\right. + 2\dot{R}\,\ddot{Il}.$$

Trennung der niobigen Säure von Niobsäure und Zusammensetzung des Columbits von Bodenmais.

Der Columbit von Bodenmais enthält ein Gemenge von niobiger Säure und von Niobsäure. Zu ihrer Scheidung verfahre man wie folgt: Man schmelze 20 Gran des Gemenges beider Säuren mit einer hinreichenden Menge von Natron - Hydrat und löse die Salzmasse in kochendem Wasser. Zu dieser Lösung setze man Salpetersäure in Ueberschuss und sättige hierauf mit Ammoniak. Dabei werden die tantalähnlichen Säuren vollständig in Verbindung mit Salpetersäure gefällt. Diesen Niederschlag bringe man sogleich auf ein Filter von grobem Papier und lasse ihn abtropfen, wasche ihn aber nicht aus. Sobald der Niederschlag abgetropft hat, nehme man ihn noch feucht vom Filter und mische ihn recht gleichförmig mit 5 Unzen concentrirter Salzsäure, wobei man darauf zu sehen hat, dass keine Klumpen bleiben. Die saure Flüssigkeit giesse man in einen geräumigen Glaskolben, erhitze sie im Sandbade zum Kochen und setze ihr, sobald sie kocht, 12 Unzen kochendes Wasser zu. Hierbei wird die Niobsäure vollständig gelöst und die niobige Säure würde vollständig ungelöst bleiben, wenn sie rein gewesen wäre. Bei Gegenwart von Niobsäure löst sich aber stets ein grosser Theil niobiger Säure auf. Man sammle die ungelöste niobige Säure auf einem Filter und wäge sie. In der sauren filtrirten Flüssigkeit löse man 200 Gran schwefelsaures Kali. Dabei scheidet sich nach und nach ein weisser Niederschlag ab, dessen Bildung nach 24 Stunden beendet ist. Man sättige jetzt die saure Flüssigkeit mit doppelt-kohlensaurem Natron und fälle dadurch auch die in der sauren Flüssigkeit gelöst gebliebenen tantalähnlichen Säuren zusammen mit jenem Niederschlage. Man hat jetzt ein Gemenge von B-Sulphaten von niobiger Säure und von Niobsäure, so wie von Niobsäure-Hydrat vor sich. Man sammle den Niederschlag auf einem Filter und behandle ihn abermals, ganz so wie die Nitrate, mit 5 Unzen concentrirter Salzsäure, indem man den Niederschlag, ohne ihn zuvor auszuwaschen, noch feucht vom Filter nimmt, ihn mit der

ure kocht und kochendes Wasser zusetzt. Jetzt bleibt s B-Sulphat der niobigen Säure vollständig ungelöst und der sauren Flüssigkeit ist reine Niobsäure gelöst, die rch Ammoniak gefällt wird. Nach starkem Glühen dieser ederschläge bleiben reine niobige und Niobsäure zurück. ıs zu dieser Analyse verwendete Gemenge von Niobure und niobiger Säure aus Columbit von Bodenmais ıtte ein spec. Gewicht von 5,71. Es zerfiel in:

Niobige Säure (Pelopsäure)	56,0
Niobsäure	44,0
	100,0

Die abgeschiedene niobige Säure hatte ein spec. Gew. ın 5,65 und die Niobsäure von 4,81.

Der Columbit von Bodenmais würde demnach, wenn an nachstehender Berechnung H. Rose's Analyse dieses inerals mit dem spec. Gewicht von 6,39 zu Grunde legt, ıstehen aus:

		Sauerstoff.		Gefund.	Berechn.
Niobige Säure (Pelopsäure)	45,40	6,10		1,50	1,50
Niobsäure	35,67	6,15	6,23	1,54	1,50
Zinnsäure	0,45	0,08			
Eisenoxydul	14,30	3,17			
Manganoxydul	3,85	0,86	4,05	1	1
Kupferoxyd	0,13	0,02			
	99,80				

Diese Proportion giebt für den Columbit von Bodenais die Formel: $\dot{R}\dddot{\overline{N}}b_2 + 3\dot{R}\ddot{N}b$.

rennung der ilmenigen Säure und der Ilmensäure, und Zusamensetzung des Samarskits, Ytterilmenits, Aeschynits und Fluo-Pyrochlors von Miask.

Bei der Trennung der Ilmensäure und ilmenigen Säure ınn man ganz so verfahren, wie bei der Trennung der iobsäure und niobigen Säure angegeben wurde. Der Unrschied der dabei eintretenden Erscheinungen besteht ır darin, dass bei der Behandlung des Gemenges der itrate von ilmeniger und Ilmensäure mit concentrirter ılzsäure, nach Zusatz von kochendem Wasser oft eine ınz klare Lösung entsteht, was seinen Grund darin hat, ıss ilmenige Säure, bei Gegenwart von Ilmensäure, noch

löslicher in kochender Salzsäure ist, als niobige Säure bei Gegenwart von Niobsäure. Nach Zusatz von schwefelsaurem Kali zu der salzsauren Lösung entsteht nach und nach ein Niederschlag von B-Sulphaten. Wenn man nach 24 Stunden die saure Flüssigkeit mit doppelt-kohlensaurem Natron sättigt und den Niederschlag von Neuem mit concentrirter Salzsäure behandelt, so bleibt das B-Sulphat der ilmenigen Säure ungelöst und in der sauren Lösung ist reine Ilmensäure enthalten.

Das aus Samarskit erhaltene Gemenge von ilmeniger und Ilmensäure hatte ein spec. Gewicht von 4,91. Bei der Analyse zerfiel es in:

Ilmenige Säure	59,0
Ilmensäure	41,0
	100,0

Die abgeschiedene ilmenige Säure hatte ein spec. Gewicht von 4,80—5,0; die Ilmensäure dagegen von 4,02. Samarskit mit einem spec. Gewichte von 5,64 bestand nach meinen Versuchen aus:

		Sauerstoff.		Gefund.	Berechn.
Ilmenige Säure	33,25	4,88		0,67	0,64
Ilmensäure	23,11	4,31		0,59	0,57
Magnesia	0,50	0,19			
Manganoxydul	1,20	0,26			
Eisenoxydul	8,87	1,97			
Uranoxydul	16,63	1,84	7,28	1	1
Yttererde	13,29	2,64			
Ceroxydul, Lanthanerde	2,85	0,38			
Glühverlust	0,33				
	100,03				

Diese Proportion giebt für den Samarskit die Formel:

$$3\dot{R}_2\dddot{\overline{I}}l + 4\dot{R}_2\ddot{I}l.$$

Bekanntlich hält H. Rose die tantalähnlichen Säuren des Samarskits für Niobsäure. In der That stimmt das spec. Gewicht des im Samarskite enthaltenen Gemenges von Ilmensäure und Ilmeniger Säure = 4,91 mit dem der Niobsäure = 4,66—5,26 überein. Ausserdem löst sich die Verbindung jenes Gemenges mit Salpetersäure vollständig in concentrirter Salzsäure auf; auch erhält man mit den

im Samarskite enthaltenen tantalähnlichen Säuren ein weisses Chlorid, welches ganz die äussere Beschaffenheit des weissen Chlorids des Niobiums hat. Alle diese Erscheinungen stimmen so nahe mit denen, welche man unter gleichen Umständen mit reiner Niobsäure erhält, überein, dass ich mich selbst durch dieselben zu der Annahme verleiten liess, dass der Samarskit Niobsäure enthalte. Dies ist aber nicht richtig. Denn wenn man mit den Säuren des Samarskits B-Sulphate darstellt und dieselben mit concentrirter Salzsäure behandelt, so werden sie zerlegt und man erhält Säuren, die sich in jeder Beziehung wie reine Ilmensäure und ilmenige Säure verhalten.

Durch Auffindung der Ilmensäure und ilmenigen Säure im Samarskite fällt der wesentliche Unterschied zwischen Samarskit und Ytterilmenit hinweg. Der Ytterilmenit unterscheidet sich nämlich vom Samarskite jetzt blos noch durch einen geringen, bis 5,9 p. C. steigenden Gehalt von Titansäure und durch einen viel geringeren Gehalt von Uranoxydul. Beide Umstände bewirken, dass das spec. Gewicht des Ytterilmenits etwas niedriger ist, als das des Samarskits, nämlich 5,39 — 5,45 statt 5,61 — 5,64. Da die Titansäure Ilmensäure vertritt, so folgt, dass das im Ytterilmenite enthaltene Gemenge von tantalähnlichen Säuren aus mehr ilmeniger Säure und weniger Ilmensäure besteht, als das im Samarskite enthaltene. Daher kommt es auch, dass die mit diesen verschiedenen Gemengen dargestellten Natronsalze verschiedene Mengen Natron enthielten. Mit den aus Ytterilmenit erhaltenen Gemengen von Ilmensäure und ilmeniger Säure entstand mit Natron ein basisches Doppelsalz, welches 28,39 p. C. Natron enthielt, während mit dem aus Samarskit erhaltenen Gemenge ein Salz entstand, welches nur 21,5 p. C. Natron enthielt.

Der Ytterilmenit bestand aus:

Ilmeniger Säure } Ilmensäure	57,81
Titansäure	5,90
Yttererde	18,30
Eisenoxydul	13,61
Manganoxydul	0,31
Kalkerde	0,50
Uranoxydul	1,87
Ceroxydul } Lanthanerde	2,27
	100,57

Im Aeschynit ist reine Ilmensäure, mit einem spec. Gewicht von 3,95—4,20, enthalten. Ihr B-Sulphat löst sich vollständig in kochender concentrirter Salzsäure auf und unterscheidet sich dadurch von den im Samarskite und Ytterilmenite enthaltenen Gemengen von Ilmensäure und ilmeniger Säure. Die Zusammensetzung des Aeschynits ist demnach:

		Sauerstoff.		Gefund.	Berechn.
Ilmensäure	33,20	6,19		1,99	2,00
Titansäure	25,90	10,28		3,31	3,00
Ceroxyd	22,20	4,59		1,48	1,50
Ceroxydul	5,12	0,76	3,10	1	1
Lanthanerde	6,22	0,89			
Yttererde	1,28	0,25			
Eisenoxydul	5,45	1,21			
Glühverlust	1,20				
	100,57				

Diese Proportion giebt für den Aeschynit die Formel:

$$2\dot{R}\ddot{\bar{I}l}+\dddot{\bar{C}}e\ddot{\bar{T}}i_3.$$

Die im Fluo-Pyrochlor von Miask enthaltene tantalähnliche Säure ist ein Gemenge von ilmeniger Säure und Ilmensäure. Das spec. Gewicht der gemengten Säuren betrug 4,53. Durch Behandeln mit concentrirter Salzsäure zerfielen sie in:

Ilmenige Säure	76,03
Ilmensäure	23,97
	100,00

Die abgeschiedene ilmenige Säure hatte ein spec. Gewicht von 5,0. Sie gab ein Natronsalz, welches im wasserfreien Zustande bestand aus:

Ilmenige Säure	77,76
Natron	22,24
	100,00

und ein weisses Chlorid, welches enthielt:

Ilmenium	49,87
Chlor	50,13
	100,00

Beide Proportionen stimmen genau überein mit den entsprechenden Verbindungen der reinen ilmenigen Säure und des reinen Ilmeniums. Der Fluo-Pyrochlor von Miask kann also von tantalähnlichen Substanzen nur Oxyde von Ilmenium, ohne alle Beimengung von Oxyden des Niobiums oder Tantals enthalten. Die Zusammensetzung dieses Minerals ist demnach bei Benutzung der schon früher mitgetheilten Analyse:

		Sauerstoff.		Gefund.	Berechn.
Ilmenige Säure	46,25	6,79		0,959	1,00
Ilmensäure	14,58	2,72	4,66	0,658	0,66
Titansäure	4,90	1,94			
Ceroxydul, Lanthanerde	15,23	2,03	7,08	1	1
Yttererde	0,94	0,18			
Eisenoxydul	2,23	0,49			
Kalkerde	9,80	2,80			
Magnesia	1,46	0,55			
Kalium	0,54	0,11			
Natrium	2,69	0,92			
Fluor	2,21				
	100,83				

Aus vorstehender Proportion folgt, dass das Fluor im Fluo-Pyrochlor Sauerstoff vertrete. Die Formel dieses Minerals ist demnach: $\dot{R}\dddot{\bar{I}}l + \dot{R}_2\left\{\begin{matrix}\ddot{I}l\\ \ddot{T}i\end{matrix}\right. + 2{,}21$ p. C. Fl.

Specielle Bemerkungen über Tantal und einige seiner Verbindungen, so wie über die Zusammensetzung des Tantalits und Ytterotantalits.

In Betreff der stöchiometrischen Constitution der Tantalsäure sind die Ansichten sehr abweichend, indem für dieselbe die Formeln $\dddot{\bar{T}}a$, $\ddot{T}a$ und $\dddot{T}a$ aufgestellt wurden. Es ist dies um so weniger zu verwundern, als bisher noch so wenige Verbindungen der Tantalsäure mit messbaren Krystallen bekannt sind. Die Form des Tantalits ist zwar genau untersucht worden, aber sie stimmt nicht mit Formen von Mineralien mit sicher erkannter stöchiometrischer Con-

stitution überein und giebt daher keinen Anhaltspunkt. Ausserdem kommt noch eine krystallisirte Verbindung vor, die Tantalsäure enthalten soll, nämlich der Fergusonit. Die Form dieses Minerals hat grosse Aehnlichkeit mit Scheelit. Wenn es sicher wäre, dass der Fergusonit ächte Tantalsäure enthalte, so würde dies darauf hindeuten, dass die tantalige Säure isomorph mit wolframiger Säure sei, von der sie auch im Ytterotantalite vertreten wird. Aber es ist noch auszumitteln, ob im Fergusonite auch ächte Tantalsäure vorkommt, oder ob die in diesem Minerale enthaltene tantalähnliche Substanz nicht niobige Säure oder ilmenige Säure ist. Erst durch die Untersuchung der quantitativen Zusammensetzung der Verbindungen von Niobium und Ilmenium und des Verhaltens ihrer Sauerstoff-Verbindungen gegen Salzsäure konnte es wahrscheinlich gemacht werden, dass die Tantalsäure nach der Formel $\dddot{\bar{\mathrm{T}}}\mathrm{a}$ zusammengesetzt, und dass sie demnach als tantalige Säure zu betrachten sei. Die tantalige Säure verhält sich nämlich gegen Salzsäure gerade so, wie die niobige und ilmenige Säure; sie bildet Natronsalze, die mit den Natronsalzen dieser Säuren die grösste Aehnlichkeit haben und giebt ein gelbes Chlorid, welches in seiner äussern Beschaffenheit ganz mit den gelben Chloriden von Niobium und Ilmenium übereinstimmt.

Es wurde also angenommen, dass die tantalige Säure nach der Formel $\dddot{\bar{\mathrm{T}}}\mathrm{a}$ und das gelbe tantalige Chlorid nach der Formel Ta_2Cl_3 zusammengesetzt sei. Unter dieser Voraussetzung ist das krystallisirte tantaligsaure Natron $\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}\dddot{\bar{\mathrm{T}}}\mathrm{a}$. Da nun das tantaligsaure Natron 19,72 p. C. Natron und das gelbe tantalige Chlorid 50,66 p. C. Chlor enthält, so erhält man, bei der Annahme, dass das Atomgewicht des Natrons 390,90 und das des Chlors 443,28 beträgt, als Atomgewicht des Tantals folgende Zahlen:

Aus dem Natronsalz	645,67
„ „ tantaligen Chloride	647,50
Im Mittel also	646,59.

Hiernach würden die bis jetzt bekannten Verbindungen folgende Zusammensetzung haben:

Tantalige Säure = $\overset{\cdots}{\overline{\mathrm{Ta}}}$.

		Berechnet.
2 Ta	= 1293,18	81,17
3 O	= 300,00	18,83
$\overset{\cdots}{\overline{\mathrm{Ta}}}$	= 1593,18	100,00

Tantaliges Chlorid = Ta_2Cl_3.

		Berechnet.	Gefunden.
2Ta	= 1293,18	49,30	49,34
3Cl	= 1329,84	50,70	50,66
Ta_2Cl_3	= 2623,02	100,00	100,00

Wasserfreies tantaligsaures Natron = $\dot{\mathrm{Na}}\overset{\cdots}{\overline{\mathrm{Ta}}}$.

		Berechnet.	Gefunden. a.	Gefunden. b.
1$\overset{\cdots}{\overline{\mathrm{Ta}}}$	= 1593,18	80,29	80,28	80,115
1$\dot{\mathrm{Na}}$	= 390,90	19,71	19,72	19,885
$\dot{\mathrm{Na}}\overset{\cdots}{\overline{\mathrm{Ta}}}$	= 1984,08	100,00	100,00	100,000

Das krystallisirte tantaligsaure Natron enthält verschiedene Proportionen von Wasser, nämlich 5 und 7 Atome. Diese Verbindungen bestanden aus:

$\dot{\mathrm{Na}}\overset{\cdots}{\overline{\mathrm{Ta}}}+5\dot{\overline{\mathrm{H}}}$.

		Berechnet.	Gefunden.
1$\dot{\mathrm{Na}}\overset{\cdots}{\overline{\mathrm{Ta}}}$	= 1984,08	77,92	77,49
5$\dot{\overline{\mathrm{H}}}$	= 562,50	22,08	22,51
$\dot{\mathrm{Na}}\overset{\cdots}{\overline{\mathrm{Ta}}}+5\dot{\overline{\mathrm{H}}}$	= 2546,58	100,00	100,00

$\dot{\mathrm{Na}}\overset{\cdots}{\overline{\mathrm{Ta}}}+7\dot{\overline{\mathrm{H}}}$.

		Berechnet.	Gefunden.
1$\dot{\mathrm{Na}}\overset{\cdots}{\overline{\mathrm{Ta}}}$	= 1984,08	71,58	71,15
7$\dot{\overline{\mathrm{H}}}$	= 787,50	28,42	28,85
$\dot{\mathrm{Na}}\overset{\cdots}{\overline{\mathrm{Ta}}}+7\dot{\overline{\mathrm{H}}}$	= 2771,58	100,00	100,00

Berechnet man nach dem neuen Atomgewicht des Tantals die Zusammensetzung des braunen Tantaloxyds, des Schwefeltantals, des Tantalits und des Ytterotantalits, so erhält man für diese Verbindungen folgende Proportionen:

Braunes Tantaloxyd = $\dot{\mathrm{Ta}}_3\overset{\cdots}{\overline{\mathrm{Ta}}}$.

Das braune Tantaloxyd entsteht nach Berzelius, wenn man tantalige Säure in die Spur eines Kohlentiegels,

welche nur die Weite eines Federkiels haben darf, eingepresst und eine Stunde lang im heftigsten Gebläsefeuer glüht. Es entsteht dabei eine ungeschmolzene poröse graue Masse, die ein dunkelbraunes Pulver giebt. Nach Berzelius nehmen 100 Theile des braunen Oxyds beim Glühen an der Luft 3,5—4,2, im Mittel also 3,85 Theile Sauerstoff auf und verwandeln sich daher in 103,85 Theile tantalige Säure. Diese enthält 84,29 Theile Tantal.

100 Theile braunes Tantaloxyd bestehen demnach aus:

Tantal	84,29
Sauerstoff	15,71
	100,00

Eine solche Zusammensetzung entspricht der Proportion:

$$\dot{Ta}_3\overset{\cdots}{\overline{Ta}}.$$

Diese giebt nämlich:

		Berechnet.	Gefunden.
5 Ta	= 3232,95	84,35	84,29
6 O	= 600,00	15,65	15,71
$\dot{Ta}_3\overset{\cdots}{\overline{Ta}}$	= 3832,95	100,00	100,00

Schwefeltantal = $\overset{\prime}{Ta}_3\overset{\prime\prime\prime}{\overline{Ta}}$.

Schwefeltantal bildet sich nach H. Rose durch Glühen von tantaliger Säure in Dämpfen von Schwefelkohlenstoff. Es ist dem Graphit ähnlich, metallglänzend, grau, mild und abfärbend. Beim Erhitzen verbrennt es unter Bildung von schwefliger Säure zu tantaliger Säure. Berzelius fand, dass dabei 100 Schwefeltantal 89,60—89,74, im Mittel also 89,67 tantalige Säure gaben. Diese enthalten 72,79 Tantal.

100 Theile Schwefeltantal bestehen demnach aus:

Tantal	72,79
Schwefel	27,21
	100,00

Eine solche Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$\overset{\prime}{Ta}_3\overset{\prime\prime\prime}{\overline{Ta}}.$$

Diese giebt nämlich:

		Berechnet.	Gefunden.
5Ta	= 3232,95	72,63	72,79
6S	= 1204,50	27,37	27,21
$\dot{T}a_2\overline{T}a$	= 4437,45	100,00	100,00

Das Schwefeltantal ist demnach dem braunen Tantalyd äquivalent zusammengesetzt.

Tantalit.

Die Zusammensetzung des Tantalits von Kimito ist hon früher wie folgt angegeben worden:

		Sauerstoff.		Gefund.	Berechn.
Tantalige Säure	83,20	15,66	15,78	18,0	18
Zinnoxyd	0,60	0,12			
Eisenoxyd	8,00	2,40	2,63	3	3
Manganoxyd	0,79	0,23			
Manganoxydul	6,69	1,50		1,71	2
	99,28				

Die Formel des Tantalits ist demnach:

$$\dot{R}_2\overline{\overline{T}}a_2 + \ddot{R}\overline{\overline{T}}a_2.$$

Ytterotantalit,

Die Zusammensetzung des Ytterotantalits ist von Berlius, H. Rose und v. Perez wie folgt gefunden worden:

	Schwarzer Y. Berzelius.			*Schwarzer Y.* H. Rose u. v. Perez.		
		Sauerst.	Proport.		Sauerst.	Proport.
ntalige Säure	51,81	9,78	10,29=1,16	58,65	11,04	11,16=1,26
lframige S.	2,59	0,51		0,60	0,12	
tererde	38,51	7,66	8,82=1	21,25	4,22	8,84=1
lkerde	3,26	0,91		7,55	2,14	
noxydul	1,11	0,13		3,94	0,46	
enoxydul	0,55	0,12		6,29	1,39	
lkerde	—			1,40	0,55	
pferoxyd	—			0,40	0,08	
	97,83			100,08		

	Gelber Y. Berzelius.			*Schwarzer Y.* Berzelius.		
		Sauerst.	Proport.		Sauerst.	Proport.
ntalige Säure	59,50	11,20	11,44=1,46	57,00	10,73	12,40=1,90
lframige S.	1,25	0,24		8,25	1,67	
tererde	29,90	5,95	7,83=1	20,25	4,02	6,51=1
lkerde	3,29	0,94		6,25	1,77	
noxydul	3,23	0,35		0,50	0,05	
enoxydul	2,72	0,59		3,50	0,77	
	99,89			95,75		

Im Ytterotantalit fanden sich also auf eine Proportion von Basen, die 1 Atom Sauerstoff enthielten, verschiedene Proportionen von tantaliger und wolframiger Säure, nämlich

Quantitäten, die 1,16, 1,26, 1,46 und 1,90 Theile Sauer enthielten. Hieraus geht deutlich hervor, dass der Yt tantalit heteromer ist und aus zwei Molekülen besteht zusammen krystallisiren und von denen das eine der Fo $\dddot{R}_3 \left\{ \begin{matrix} \dddot{T}a \\ \dddot{W} \end{matrix} \right.$ und das andere der Formel $\dot{R}_3 \left\{ \begin{matrix} \dddot{T}a_2 \\ \dddot{W}_2 \end{matrix} \right.$ entspricht

Specielle Bemerkungen über Niobium und einige seiner Verbindu

Die stöchiometrische Constitution der niobigen S und Niobsäure kann nicht zweifelhaft sein, da diese Sä zwei Chloriden äquivalent sind, in denen bei glei Mengen von Metall, Quantitäten von Chlor enthalten die sich zu einander wie 1,5 : 2 verhalten. Die b Säuren sind demnach $\dddot{\overline{N}}b$ und $\ddot{N}b$, und die beiden Chl entsprechen den Formeln Nb_2Cl_3 und $NbCl_2$.

Das Atomgewicht des Niobiums wurde wie folg funden. Das krystallisirte niobigsaure Natron ($\dot{N}a$ enthielt 20,75 und 20,84 p. C., im Mittel also 20,795 Natron. Hieraus ergiebt sich das Atomgewicht der niol Säure zu 2233,32 und das Atomgewicht des Niob zu 966,66.

Das gelbe Niobchlorid (Nb_2Cl_3) enthielt 40,835 Chlor. Hieraus ergiebt sich das Atomgewicht des Niob zu 963,48.

Als Mittel dieser Versuche beträgt das Atomge des Niobiums 965,07.

Hiernach würden die bis jetzt untersuchten Ve dungen des Niobiums folgende Zusammensetzung h

Niobsäure = $\ddot{N}b$.

		Berechnet.
1 Nb	= 965,07	82,75
2 O	= 200,00	17,25
$\ddot{N}b$	= 1165,07	100,00

Niobige Säure (Pelopsäure) = $\dddot{\overline{N}}b$.

		Berechnet.
2 Nb	= 1930,14	86,55
3 O	= 300	13,45
$\dddot{\overline{N}}b$	= 2230,14	100,00

Weisses Niobchlorid $= NbCl_2$.

		Berechn.	Gefund.
1 Nb	= 965,07	52,12	51,82
2 Cl	= 886,56	47,88	48,17
$NbCl_2$	= 1851,63	100,00	100,00

Gelbes Niobchlorid oder niobiges Chlorid $= Nb_2Cl_3$.

		Berechn.	Gefund.
2 Nb	= 1930,14	59,21	59,165
3 Cl	= 1329,84	40,79	40,835
Nb_2Cl_3	= 3259,98	100,00	100,000

Wasserfreies niobsaures Natron $= \dot{Na}_2\ddot{Nb}_3$.

		Berechn.	Gefund.
$3\ddot{Nb}$	= 3495,21	81,74	81,70
$2\dot{Na}$	= 781,18	18,26	18,30
$\dot{Na}_2\ddot{Nb}_3$	= 4276,39	100,00	100,00

Krystallisirtes 18-*fach gewässertes niobsaures Natron* =
$\dot{Na}_2\ddot{Nb}_3 + 18\dot{\bar{H}}$.

		Berechn.	Gefund.
$\dot{Na}_2\ddot{Nb}_3$	= 4276,39	67,87	68,26
$18\dot{\bar{H}}$	= 2025,00	32,13	31,74
$\dot{Na}_2\ddot{Nb}_3 + 18\dot{\bar{H}}$	= 6301,39	100,00	100,00

Wasserfreies niobigsaures Natron $= \dot{Na}_3\dddot{\bar{N}}b_2$.

		Berechnet.	Gefunden. a.	Gefunden. b.
$2\dddot{\bar{N}}b$	= 4460,28	79,19	79,24	79,16
$3\dot{Na}$	= 1172,24	20,81	20,75	20,84
$\dot{Na}_3\dddot{\bar{N}}b_2$	= 5632,55	100,00	100,00	100,00

Krystallisirtes 19-*fach gewässertes niobigsaures Natron*
$\dot{Na}_3\dddot{\bar{N}}b_2 + 19\dot{\bar{H}}$.

		Berechn.	Gefund.
$\dot{Na}_3\dddot{\bar{N}}b_2$	= 5632,55	72,50	72,42
$19\dot{\bar{H}}$	= 2137,50	27,50	27,58
$\dot{Na}_3\dddot{\bar{N}}b_2 + 19\dot{\bar{H}}$	= 7770,05	100,00	100,00

Specielle Bemerkungen über Ilmenium und die Zusammensetzung einiger seiner Verbindungen.

Das Ilmenium bildet, eben so wie das Niobium, zwei Chloride, in denen sich bei gleicher Menge von Metall, die Quantitäten von Chlor wie 1,5 zu 2 verhalten. Ausserdem wird die Ilmensäure häufig durch Titansäure, die ilmenige Säure häufig durch wolframige Säure vertreten. Es kann daher keinem Zweifel unterliegen, dass die Ilmensäure nach der Formel $\ddot{Il}$ und die ilmenige Säure nach der Formel $\dddot{\overline{Il}}$ zusammengesetzt sei. Das Atomgewicht des Ilmeniums wurde durch Analysen des ilmenigsauren Natrons = $\dot{Na}_3\ddot{Il}_2$ und des weissen Ilmenchlorids = $IlCl_2$ gefunden.

Das wasserfreie ilmenigsaure Natron gab bei vier Analysen mit Salz von verschiedener Bereitung: 22,23, 22,42, 22,46 und 22,53 p. C., im Mittel also 22,41 p. C. Natron. Das Atomgewicht der ilmenigen Säure würde demnach nach diesen Versuchen 2030,12 und das des Ilmeniums 865,06 betragen.

Das weisse Chlorid enthielt bei zwei Versuchen, die mit den Chloriden aus der Säure des Samarskits und aus der Säure von Aeschynit angestellt wurden, in 100 Th.: 50,24 und 50,26 p. C., im Mittel also 50,25 p. C. Chlor. Hieraus ergiebt sich das Atomgewicht des Ilmeniums zu 876,94.

Als Mittel beider Zahlen erhält man also als Atomgewicht des Ilmeniums die Zahl 871,00.

Hiernach würden die bis jetzt untersuchten Verbindungen des Ilmeniums folgende Zusammensetzung haben:

Ilmensäure = $\ddot{Il}$.

		Berechnet.
1 Il	= 871,00	81,33
2 O	= 200,00	18,67
$\ddot{Il}$	= 1071,00	100,00

Ilmenige Säure = $\dddot{\text{Il}}$.

		Berechnet.
2Il	= 1742,00	85,31
3O	= 300,00	14,69
$\dddot{\text{Il}}$	= 2042,00	100,00

Ilmenchlorid = IlCl_2.

		Berechnet.	Gefunden. Aus Samarskit.	Aus Aeschynit.	Aus Pyrochlor.
1Il	= 871,00	49,56	49,76	49,74	49,87
2Cl	= 886,56	50,44	50,24	50,26	50,13
IlCl_2	= 1757,56	100,00	100,00	100,00	100,00

Ilmeniges Chlorid = Il_2Cl_3.

		Berechnet.	Gefunden.
2Il	= 1742,00	56,71	57,56
3Cl	= 1329,84	43,29	42,44
Il_2Cl_3	= 3071,84	100,00	100,00

Wasserfreies ilmenigsaures Natron = $\dot{\text{Na}}_3\dddot{\text{Il}}_2$.

		Berechnet.	Gefunden. a.	b.	c.	d.
$2\dddot{\text{Il}}$	= 4084,00	77,69	77,77	67,58	77,54	77,47
$3\dot{\text{Na}}$	= 1172,70	22,31	22,23	22,42	22,46	22,53
$\dot{\text{Na}}_3\dddot{\text{Il}}_2$	= 5256,70	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

19-fach gewässertes ilmenigsaures Natron = $\dot{\text{Na}}_3\dddot{\text{Il}}_2 + 19\dot{\text{H}}$.

		Berechnet.	Gefunden. a.	b.
$\dot{\text{Na}}_3\dddot{\text{Il}}_2$	= 5256,70	71,10	70,75	70,50
$19\dot{\text{H}}$	= 2137,50	28,90	29,25	29,50
$\dot{\text{Na}}_3\dddot{\text{Il}}_2 + 19\dot{\text{H}}$	= 7394,20	100,00	100,00	100,00

Wasserfreies ilmensaures Natron = $\dot{\text{Na}}_3\ddot{\text{Il}}_4$.

		Berechnet.	Gefunden. Aus Aeschynit. a.	b.	Aus Samarskit.
$4\ddot{\text{Il}}$	= 4284,00	78,52	78,96	79,16	79,18
$3\dot{\text{Na}}$	= 1172,70	21,48	21,04	20,84	20,82
$\dot{\text{Na}}_3\ddot{\text{Il}}_4$	= 5456,70	100,00	100,00	100,00	100,00

20-fach gewässertes ilmensaures Natron $= \dot{N}a_3\ddot{I}l_4 + 20\dot{H}$.

		Berechnet.	Gefunden. a.	Gefunden. b.
$\dot{N}a_3\ddot{I}l_4$	= 5456,70	70,81	70,75	70,50
$20\dot{H}$	= 2250,00	29,19	29,25	29,50
$\dot{N}a_3\ddot{I}l_4 + 20\dot{H}$	= 7706,70	100,00	100,00	100,00

Ausser diesen Verbindungen wurde auch noch Ilmenium und Schwefelilmenium dargestellt.

Das Ilmenium bildet sich beim Erhitzen von Chlorilmenium in einem Strome von trocknem Ammoniak. Man erhält dabei ein schwarzes Pulver, welches grosse Aehnlichkeit mit Silicium hat. Wenn man dasselbe in die Flamme einer Weingeistlampe bringt, so entzündet es sich und verglimmt wie Zunder zu weisser ilmeniger Säure. Das Schwefelilmenium kann wie das Schwefeltantal am besten durch Glühen von ilmeniger Säure in einer Atmosphäre von Schwefelkohlenstoff dargestellt werden. Es bildet ein graphitähnliches, graues, abfärbendes Pulver. Beim Erhitzen an der Luft entzündet sich das Schwefelilmenium und verbrennt mit blauer Flamme zu schwefelsäurehaltiger ilmeniger Säure, die nach starkem Glühen reine ilmenige Säure zurücklässt. 82,50 Theile Schwefelilmenium gaben dabei 75,00 Theile ilmenige Säure. Da diese 63,98 Theile Ilmenium enthalten, so bestehen 100 Schwefelilmenium aus:

Ilmenium	77,55
Schwefel	22,45
	100,00

Eine solche Verbindung entspricht der Formel $Il_2\overset{'''}{Il}$; diese giebt nämlich:

		Berechn.	Gefund.
4 Il	= 3484,00	77,64	77,55
5 S	= 1003,75	22,36	22,45
$Il_2\overset{'''}{Il}$	= 4487,75	100,00	100,00

Das Schwefelilmenium hat demnach eine ähnliche stöchiometrische Constitution, wie das Schwefeltantal, und ist dem blauen Wolframoxyde äquivalent zusammengesetzt.

V.

Verschiedene Mittheilungen.

Von

C. Marx.

1. *Eine alte chemische Gewichtsbestimmung.*

Die neuere Chemie hat ihre Begründung erhalten, seitdem man mit Maass und Gewicht an die Erforschung der Stoffe ging. Einzelne, dürftige und unsichere Bestimmungen dieser Art sind auch aus früherer Zeit vorhanden. Von den Griechen hat Aristoteles das Gewicht der Luft zu ermitteln gesucht. Wie unbefriedigend ihm dieses gelungen, indem er einen luftdichten Schlauch, erst zusammengedrückt, dann aufgeblasen, in der Luft abwog, hat bekanntlich Erman nachgewiesen. Eine andere richtiger gemachte, wenn auch unrichtig gedeutete Angabe ist uns aus der Römerzeit aufbewahrt. Sie bezieht sich auf das Brennen des Kalksteins. Die Erscheinungen hierbei, besonders die des nachherigen Löschens, zogen schon sehr früh die Aufmerksamkeit und die Verwunderung der Beobachtenden auf sich. So heisst es bei Augustinus (*de Civit. Dei XXI. 4*): „Aber wie wunderbar ist es doch, dass der gebrannte Kalk, wenn er gelöscht wird, sich entzündet und wenn er vorher ganz kalt ist, gerade durch das Mittel erglüht, durch das alle anderen Körper, die im Glühen sich befinden, abgekühlt werden!“ (*Jam vero quam mirum est, quod, cum extinguitur calx viva, tunc accenditur, et cum ante sit frigida, inde fervescit, unde cuncta ferventia frigescunt!*) Dass beim Brennen die Steine an Gewicht bedeutend verlieren, entging gleichfalls der Beobachtung nicht. Der Baumeister Vitruvius, der in seinem grossen Werke alle Umstände der Mörtelbereitung mit unübertrefflicher Sachkenntniss anführt, sagt, wo er von dem Brennen der Steine handelt: „Das Gewicht der in den Ofen geworfenen Steine will nicht mehr stimmen, wenn sie herausgenommen worden, denn wiegt man sie alsdann aus, so findet man, dass, obgleich ihre Grösse unverändert geblieben, ihr Gewicht,

wegen des ausgekochten flüssigen Stoffes, sich etwa um den dritten Theil vermindert hat." (*Architect. II. 5. Quo pondere saxa conjiciuntur in fornacem, cum eximuntur, non possunt ad id respondere; sed, cum expenduntur, eadem magnitudine permanente, excocto liquore, circiter tertia parte ponderis imminuta esse inveniuntur.*) Dass der entweichende Stoff hauptsächlich ein luftförmiger sei, war durch die damaligen Mittel der Untersuchung nicht zu erkunden; aber die Wägung war ziemlich genau. Vitruv giebt an 0,33; der chemisch reine kohlensaure Kalk verliert beim Glühen 0,44 p. C.

---

2. *Künstliche Zusammensetzung des Alkohols.*

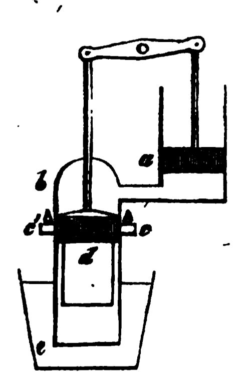
In einer kürzlich der französischen Akademie der Wissenschaften vorgelegten Abhandlung hat Berthelot nachgewiesen, dass man, wenn man ölbildendes Gas durch concentrirte Schwefelsäure absorbiren lässt und dabei tüchtig schüttelt, durch nacherige Destillation Schwefel-Weinsäure, Alkohol und Aether daraus gewinnen könne. Er glaubt somit das schwierige Problem gelöst und Weingeist ohne Gährung dargestellt zu haben. (*Compt. rend. XL.* 102: *C'est la première fois, que l'Alcool est obtenu, sans l'intermediaire d'une fermentation.*) Dieses ist aber nicht der Fall. Bereits vor 27 Jahren hat ganz dasselbe Henry Hennell gelehrt, in einer Abhandlung, worin zuerst die richtige Theorie der Aetherbildung aufgestellt wurde: *This theory is illustrated by the employment of olefiant gas, as the hydrocarbonous base: for, by combining this gas with sulphuric acid, we may form sulphovinic acid, from which we may obtain at pleasure, by varying the circumstances of the decomposition, either alcohol or ether. Philosoph. Transact.* 1828. *p.* 365.

---

3. *Erwärmungs-Fähigkeit der Gase.*

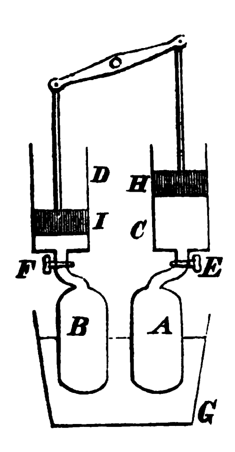
Eine bis jetzt wenig beachtete oder untersuchte Eigenschaft der gasförmigen Körper ist ihr Vermögen, Wärme aus ihren Umgebungen aufzunehmen oder an sie abzugeben. Dieses scheint von ihrer sogenannten Wärme-Lei-

tungsfähigkeit verschieden zu sein. Denn während diese bei dem Wasserstoffgas sehr gross ist (so dass, in ihren neulichen schönen Untersuchungen über die specifische Wärme, Favre und Silbermann es ein „metallisches Gas" nannten und auch daraus die Erfahrung, dass galvanisch erglühende Dräthe darin schnell erkalten, sich leicht erklärt) wird z. B. die atmosphärische Luft für ein sehr schlechter Wärmeleiter gehalten. Aber diese nimmt dennoch die Wärme mit erstaunlicher Raschheit auf. Das zeigen die in neuerer Zeit so viel besprochenen „calorischen Maschinen." Vielleicht ist dieses noch das interessanteste Ergebniss derselben. Zu einem praktischen Resultat scheinen sie bisher nicht geführt zu haben. Denn so grosse Vortheile sie auch in vieler Hinsicht bieten, sie scheitern alle an der Unmöglichkeit, die Erzeugungsapparate auf die Dauer gegen die zerstörende Einwirkung der erhitzten Luft zu sichern oder die Liderungen und Stopfungen dicht zu erhalten. Zu diesem Resultat kommt Redtenbacher (die Luft-Expansion-Maschine. 1853. S. 62) und dieselbe Ansicht sprachen sofort fast alle englischen Techniker aus. Ausführlich handelt hierüber der Ingenieur Crispe in einem Vortrage, der in den *Illustrated London News*. 615. *April* 2. 1853 mitgetheilt ist. Unter den daselbst angegebenen, in England patentirten Maschinen ist nun folgende (von Parkinson und Crossley 1827) bemerkenswerth. Die Luft in *b* wird durch Gasflammen, welche aus den feinen Oeffnungen des Ringes *cc'* strömen, erhitzt, somit der Stempel *a* hinaufgetrieben. Mit seiner Stange verbunden, ist die Stange des Tauchers (*plunger*) *d*, der unten eine eiserne Büchse trägt. In *e* fliesst kaltes Wasser zu. Die Bewegung des Kolbens wird durch die abwechselnde Erhitzung oben und die Abkühlung unten vermittelt. Nun wird versichert, dass die Maschine gegen „hundert" Kolbenstösse in der Minute erzeugt habe. So schnell muss also Erwärmung



und Erhitzung der Luft gewechselt haben! Bei der Maschine von Ericson, wo die austretende heisse Luft ihre Wärme an ein System von Metallgeweben abgiebt und die eintretende kalte sie daraus wieder aufnimmt, betrug die Zahl der Kolbenhübe fünfzehn in der Minute.

In neuester Zeit wandte sich Seguin zur Construction eines analogen Apparats, ging jedoch von einem andern Princip aus, nämlich von dem (in jüngster Zeit so viel besprochenen, aber, wie er behauptet, schon 1800 von seinem Onkel Montgolfier erkannten), dass die Wärme sich in mechanische Arbeit verwandle. (Der ausführliche Vortrag steht in den *Compt. rend. XL.* vom 3. Januar 1855). Wenn ein erwärmtes Gas sich ausdehnt, so verschwindet ein dieser Ausdehnung entsprechendes Quantum Wärme. Es kommt nun darauf an, um die Arbeit mit den geringsten Mitteln zu unterhalten, nur gerade diese Menge Wärme wieder zu ersetzen. Ganz anders bei den Dampfmaschinen, wo man zu jeder neuen Arbeit wieder neuen Dampf schaffen muss. Da aber das Wasser, um von 0° zu Dampf von 100° zu gelangen, 660° absorbirt, so geht diese Wärme grossentheils verloren. Dieser leitende Gedanke führte nun zur Darstellung einer Maschine, von der Folgendes ein Bild geben mag. Die beiden Generatoren *A*, *B* stehen in dem Ofen *G* und beide sind durch die Röhren *E*, *F* mit den Cylindern *C*, *D* verbunden, in denen sich die Stempel *H*, *J* bewegen. Angenommen, in *A* werde irgend ein Gas eingelassen oder erzeugt, so treibt es bei seiner Erhitzung *H* hinauf und *J* steigt herab. In diesem Momente schliesst sich auf einige Augenblicke der Hahn oder Schieber in *F*, die Luft in *B* wird erhitzt; öffnet sich dann der Hahn *F*, so geht der Stempel *J* in die Höhe, *H* steigt herab, die zum Theil nun abgekühlte Luft vor sich her nach *A* drängend. So geht das Spiel abwechselnd fort. Die einmal benutzte



Luft- oder Dampfmenge bleibt stets dieselbe. Die Erzeuger *A* und *B* werden nur bis zur dunkeln Rothgluth erhitzt. Seguin findet, nach den Dimensionen seiner ausgeführten Maschine (die Cylinder 1 Met. Lauf und 50 Centim. Durchmesser, die Generatoren 3 Met. lang, 20 Centim. Durchmesser) und wenn stets die Luft auf das Doppelte ausgedehnt wird, dass der hinaufgehende Kolben einen Druck von 3,8, der hinabgehende, von unten her, einen von 2,2 Atmosphären erleidet, also die nützliche Kraft 1,6 Atmosphären oder 1,6 Kil. für jeden Quadrat-Centimeter übrig bleibt. Für seine Maschine entspricht dieses einem Nutzeffect von 20 Pferdekräften.

Auch hier kommt Alles auf die rasche Erwärmungsfähigkeit der Gase an. Desshalb stellte Seguin besondere Versuche an über die *rapidité de calefaction.* Zwei eiserne Röhren, jede 50 Cm. lang, die eine 5 Cm., die andere 15 Mm. weit, wurden 5 Cm. von einander parallel in einen Rahmen gefasst, durch einen Ansatz mit einander verbunden und durch umgegossenes Gusseisen zu einer Masse vereinigt. Auf diesen 50 Kilogr. schweren Block wurden in kleinen Vertiefungen Metallstückchen gebracht, deren Schmelzen die Temperatur anzeigte und das Ganze in einen Ofen gelegt. Als das Rahmenstück dunkel rothglühte, wurden Wasserdämpfe von $3^1/_2$ Atmosphären in die Röhren gelassen, deren Hähne (die von aussen durch Stangen konnten regiert werden) offen standen, so dass die Dämpfe in die Luft entwichen. In dem Innern der Röhre war ein Metallmanometer (von Bourdon) angebracht. Wurden nun die Hähne plötzlich geschlossen, so gab der Zeiger des Manometers eine Spannung der Dämpfe von 10 bis 15 Atmosphären an. Die Erhitzung des Wasserdampfes war also fast augenblicklich vor sich gegangen.

VI.

Ueber einige Berührungswirkungen.

Von

C. F. Schönbein.

Der freie Sauerstoff sowohl als der chemisch gebundene kann nach meiner Annahme in zwei verschiedenen Zuständen existiren: im gewöhnlichen und ozonisirten, als O und $\overset{o}{O}$ und es ist Thatsache, dass freies und gebundenes $\overset{o}{O}$ mit Hülfe der Wärme in O sich überführen lässt. Auch unterliegt es keinem Zweifel, das gewisse gewichtige Materien gerade so wie die Wärme, das Licht und die Elektricität allotropisirend auf mehrere Substanzen, namentlich auf den Sauerstoff einwirken, wie diess z. B. der Phosphor thut, welcher durch blosse Berührung den gewöhnlichen Sauerstoff eben so gut ozonisirt, als der elektrische Funken. Es stand desshalb zu vermuthen, dass es auch Materien gebe, welche umgekehrt wirken, d. h. wie die Wärme den freien und gebundenen ozonisirten Sauerstoff in gewöhnlichen verwandeln oder desozonisiren.

Für mich ist das Thenard'sche Wasserstoffsuperoxyd HO+$\overset{o}{O}$ und jeder Chemiker weiss, dass dasselbe nicht nur unter dem Einfluss der Wärme, sondern auch mittelst einer Anzahl einfacher und zusammengesetzter Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur in HO und O zerlegt wird, ohne dass sie selbst Sauerstoff annehmen.

Liegt nun, wie ich diess neulich in einer eigenen Arbeit darzuthun versucht habe (siehe Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft von Basel, 1. Heft, 1854), diese Zersetzung zunächst in der durch die erwähnten Stoffe bewerkstelligten Ueberführung des gebundenen $\overset{o}{O}$ in O begründet, so muss es als möglich erscheinen, dass auch das freie $\overset{o}{O}$ unter dem Berührungseinflusse besagter Stoffe allotropisirt, d. h. in O verwandelt wird. — Unter den zusammengesetzten Substanzen, welche schon in der Kälte das Wasserstoffsuperoxyd in gewöhnlichen Sauerstoff und Wasser zerfällen, befinden sich solche oxydirte Materien,

deren Sauerstoffgehalt selbst entweder gänzlich oder theilweise im $\overset{o}{O}$ Zustande existirt und ein Metall zum Radikal haben. Zu den ersteren gehören die Oxyde der edlen Metalle, zu den letzteren die Superoxyde des Mangans, Bleies, Kobaltes, Nickels u. s. w., wie auch die Oxyde des Eisens und Kupfers.

Schüttelt man Luft, die (mit Hülfe des Phosphors) so stark ozonisirt ist, dass ein in sie gehaltener Streifen feuchten Jodkaliumstärkepapiers augenblicklich sich schwarzblau färbt, mit verhältnissmässig kleinen Mengen der genannten Oxyde und Superoxyde, so verschwindet der ozonisirte Sauerstoff beinahe augenblicklich, wie sowohl aus der Geruchlosigkeit der so behandelten Luft, als auch aus deren Wirkungslosigkeit auf das erwähnte Reagenspapier erhellt. Dieses Verschwinden des ozonisirten Sauerstoffes lässt sich nicht aus der Annahme erklären, dass derselbe mit den fraglichen Oxyden und Superoxyden sich verbunden habe; denn das Silbersuperoxyd (in dem beschriebenen Versuche von grösster Wirksamkeit), Bleisuperoxyd, Eisenoxyd u. s. w. vermögen keinen weitern Sauerstoff aufzunehmen, wesshalb wir kaum umhin können anzunehmen, dass dieselben einen allotropisirenden Einfluss auf $\overset{o}{O}$ ausüben, d. h. dasselbe in O überführen, wie sie auch das $\dot{O}$ des Wasserstoffsuperoxyds in gewöhnlichen Sauerstoff verwandeln.

Von der Kohle haben meine früheren Versuche dargethan, dass sie ein ausgezeichnetes desozonisirendes Vermögen besitzt; denn leitet man einen Strom möglichst stark ozonisirter Luft durch eine mit reinstem (aus krystallisirtem Zucker bereiteten) Kohlenpulver gefüllte Röhre, so tritt er geruch- und wirkungslos gegen das Reagenspapier aus, ohne dass hierbei eine nachweisbare Menge von Kohlensäure entstünde. Bekannt ist, dass die gleiche Kohle auch das Wasserstoffsuperoxyd und zwar ebenfalls ohne Kohlensäurebildung in HO und O zerlegt. Wie die vegetabilische Kohle verhält sich auch der Graphit. Verhältnissmässig kleine Mengen dieser sorgfältigst gereinigten und fein gepulverten Materie mit stark ozonisirter Luft

geschüttelt, zerstören rasch das in ihr enthaltene $\overset{o}{O}$ und da unter diesen Umständen von Oxydation des Graphits ebenfalls keine Rede ist, so dürfen wir wohl schliessen, dass auch diese Art von Kohle einen desozonisirenden Einfluss auf $\overset{o}{O}$ ausübe.

Das chlorsaure Kali betrachte ich als salzsaures Kali (Chlorkalium) mit ozonisirtem Sauerstoff vergesellschaftet, und wie wohl bekannt, zerfällt jenes Salz unter dem Einflusse der Wärme in salzsaures Kali und gewöhnlichen Sauerstoff, wie das Wasserstoffsuperoxyd in HO und O.

Wenn nun die oben erwähnten Oxyde und Superoxyde das freie und das an HO gebundene $\overset{o}{O}$ gerade so desozonisiren, wie diess die Wärme für sich allein thut, so könnte es nicht auffallen, wenn sie die gleiche Wirkung auch auf das $\overset{o}{O}$ des geschmolzenen Chlorates hervorbrächten, d. h. dieses Salz in salzsaures Kali und gewöhnlichen Sauerstoff zerlegten.

Meines Wissens hat der treffliche Döbereiner, dem die Chemie so manche feine Beobachtung verdankt, zuerst die Thatsache ermittelt, dass die Anwesenheit von Braunstein in dem geschmolzenen Kalichlorat die Zersetzung dieses Salzes sehr wesentlich beschleunige und Herr Mitscherlich machte später auf die Aehnlichkeit der Umstände aufmerksam, unter welchen das Wasserstoffsuperoxyd und das geschmolzene chlorsaure Kali, das eine in Wasser und O, das andere in salzsaures Kali und O zerfalle.

Ich habe mich durch vielfache eigene Versuche überzeugt, dass alle die oben genannten Oxyde und Superoxyde in einem auffallenden Grade die Zersetzung des Chlorates begünstigen, wobei es sich von selbst versteht, dass die so leicht reducirbaren Oxyde des Goldes, Silbers u. s. w. selbst zerlegt werden, während dies natürlich mit dem Eisen- und Kupferoxyd nicht der Fall ist. Auch braucht kaum bemerkt zu werden, dass unter diesen Umständen kein Perchlorat sich bildet und das chlorsaure Salz unmittelbar in salzsaures Kali und Sauerstoff zerfällt. Von ganz ausserordentlicher Wirksamkeit ist das Eisen-

oxyd, wie daraus erhellt, dass schon ein Tausendstel desselben, dem geschmolzenen Chlorate beigemengt, beim Schmelzpunkt des Salzes, wobei sich bekanntlich noch kein Sauerstoff entbindet, eine merklich starke Gasentwicklung verursacht, weshalb ich auch bei der Sauerstoffbereitung mittelst chlorsauren Kalis das angegebene Verhältniss als das zweckmässigste gefunden habe.

Unter den gleichen Umständen, d. h. eben beim Schmelzpunkt des Chlorates bewirkt $^1/_{200}$ Eisenoxyd eine schon stürmische Gasentwicklung, wobei man bald die ganze Masse zum Erglühen kommen sieht und welche Erscheinung immer der Beendigung der Zersetzung des Salzes vorausgeht. Nicht unerwähnt will ich lassen, dass ein solches Erglühen, obwohl in schwächerem Grade, selbst dann noch stattfindet, wenn nur $^1/_{1000}$ des Oxydes dem Chlorate beigemengt ist.

Wird ein sehr inniges Gemenge, aus einem Theile Eisenoxyd und dreissig Theilen Chlorat bestehend, nur an einer mässig grossen Stelle bis zum Schmelzpunkte des Salzes erhitzt, so setzt sich von hier aus die Zersetzung beinahe von selbst durch die ganze Masse hindurch fort und zwar unter so heftiger Gasentwicklung, dass dieselbe an Explosion grenzt, und erfolgt die Zerlegung des Salzes so rasch, dass dasselbe kaum Zeit zum Schmelzen hat, wobei natürlich die Masse ebenfalls zum Erglühen kommt. Bemerkenswerth ist die Thatsache, dass bei diesen raschen Zersetzungen des Chlorates dem entbundenen Sauerstoff merkliche Mengen von Chlor beigemengt sind.

Es ist kaum nöthig zu sagen, dass unter sonst gleichen Umständen das Eisenoxyd die Zersetzung des Chlorates um so rascher bewerkstelligt, je feiner zertheilt jenes ist, woher es kommt, dass noch so fein gepulvertes krystallinisches Eisenoxyd (Eisenglanz oder rother Glaskopf) merklich weniger lebhaft wirkt, als solches, welches durch Fällung aus einer Eisenoxydsalzlösung bereitet worden, und eben so versteht es sich von selbst, dass das Eisenoxyd sein Zersetzungsvermögen nicht einbüsst, wie oft man es auch zur Zerlegung von Kalichlorat anwenden mag.

Wie wohl bekannt, bleibt die gewöhnliche Kohle nicht unoxydirt, wenn sie in geschmolzenes Kalichlorat gebracht wird und findet unter diesen Umständen eine bis zur Explosion gehende rasche Kohlensäurebildung statt. Anders jedoch verhält sich der Graphit. Derselbe kann mit eben geschmolzenem Chlorat vermengt werden, ohne dass er eine Explosion verursacht, und auffallend begünstigt er unter diesen Umständen das Zerfallen des Salzes in Chlorkalium und Sauerstoff. Zehn Theile Chlorat mit einem Theil Graphit bis zum Schmelzen erhitzt, entwickeln mit stürmischer Lebhaftigkeit Sauerstoff, ja selbst ein Fünfzigstel Graphit bringt noch eine merkliche Wirkung hervor; ich darf jedoch nicht unerwähnt lassen, dass diesem Gase immer eine merkliche Menge Kohlensäure beigemengt ist und bei einer den Schmelzpunkt des Chlorates merklich überschreitenden Temperatur plötzlich ein heftiges Erglühen eintritt. In welchem Verhältniss ich auch Chlorat und Graphit bis zum Schmelzen erhitzte und wie lebhaft die dabei stattfindende Gasentwicklung sein mochte, nie hat eine Explosion stattgefunden. Aus den gemachten Angaben erhellt, dass die Graphitkohle auf das geschmolzene Chlorat, wie auf das Wasserstoffsuperoxyd einwirkt, mit dem Unterschiede, dass in jenem Falle sich etwas Kohlensäure bildet.

Aus der Gesammtheit der mitgetheilten Thatsachen bin ich geneigt den Schluss zu ziehen, dass die durch die erwähnten Substanzen bewerkstelligte Zersetzung des HO_2 und $KClO_6$ zunächst auf einer Allotropie oder Ueberführung des darin enthaltenen $\overset{o}{O}$ in O beruht, gerade so wie die durch die gleichen Materien bewirkte Desozonisation des freien $\overset{o}{O}$.

VII.
Untersuchung, von wo die Pflanze ihren Stickstoff hernimmt.

Von

Alexander Petzholdt.

Die Frage, von wo die Pflanze den ihr nöthigen Stickstoff zur Bildung ihrer Proteïnsubstanzen entnimmt, hat in den letztverflossenen Jahren mancherlei experimentelle Untersuchungen veranlasst, und man kann wohl nach der Veröffentlichung der jüngsten Arbeit Boussingault's (*Compt. rend. T. XXXIX, pag,* 601 ff., dies. Journ. LXIII, 418) ohne Zweifel der Annahme Raum geben, dass der Stickstoff der atmosphärischen Luft nicht der Körper sei, welcher seitens der Pflanze zu ihrer Ernährung verwendet wird. Da nun im Gebiete bisheriger agrikulturchemischer Forschungen ausser dem Ammoniak kein stickstoffhaltiger Körper bekannt ist, von welchem die Pflanze den ihr nöthigen Stickstoff entlehnen kann; und da Ammoniak stets in der Umgebung der Pflanzen vorhanden ist, so kann man ohne Weiteres für ausgemacht betrachten, dass eben nur das Ammoniak das gesuchte stickstoffhaltige Nahrungsmittel sein werde.

Dieser Annahme fehlte jedoch bis jetzt die experimentelle Begründung, und es dürfte daher die Mittheilung der nachstehenden Versuche des Herrn Magister Chlebodarow, während der Jahre 1852 und 1853 unter meiner Leitung hier in Dorpat angestellt, um so zeitgemässer sein, als sie im Stande sind, die eben angedeutete Lücke unseres agrikulturchemischen Wissens auszufüllen.

Ich gebe im Nachstehenden das Wesentlichste dieser Versuche.

Versuche, im Jahre 1852 angestellt.

Bei diesen Versuchen ging man von folgenden Voraussetzungen aus:

a) Wenn die Pflanzen den ihnen nöthigen Stickstoff der atmosphärischen Luft entnehmen, so wird es von keiner Wirkung auf Hervorbringung grösserer Mengen von Proteïnsubstanzen in den Ernten sein, wenn man den Pflanzen eine mit grösseren Mengen von dampfförmigem kohlensauren Ammoniak versehene atmosphärische Luft darbietet, oder wenn man den Pflanzen grössere Mengen von kohlensaurem Ammoniak in Wasser gelöst zuführt, indem man sie damit begiesst.

b) Wenn die Pflanzen den ihnen nöthigen Stickstoff aus dem in der atmosphärischen Luft enthaltenen Ammoniak, oder überhaupt aus Ammoniak (gleichgültig, ob in der Luft oder im Boden enthalten) entnehmen, so muss das gleiche unter a angegebene Verfahren von bestimmt nachweisbarer Wirkung auf Hervorbringung grösserer Mengen von Proteïnsubstanzen in der Ernte sein.

Die Versuche selbst wurden in folgender Weise angestellt.

Man nahm zum künstlichen Boden einen gelben Sand, erhitzte denselben bis zum Rothglühen und düngte mit Asche von Gerstenkörnern und Gerstenstroh.

Darauf wurde eine grössere Parthie Gerstenkörner von möglichst gleichmässigem Aussehen zwischen befeuchteter Leinwand zum Keimen gebracht und in 6 gleich grosse poröse thönerne neue Blumentöpfe, zu 4 — 6 Körner in jeden, eingepflanzt. Dieses geschah im Monat April 1852. Zum Begiessen ward nur destillirtes Wasser genommen. Die Töpfe mit den aufgegangenen Gerstenpflanzen standen hinter Fenstern, welche nach Nordost gerichtet waren. Der Raum, in welchem der Versuch angestellt wurde, war ein unbewohnter Saal.

Im halben Mai fing man an, die zwei ersten Töpfe, welche beide mit No. 1. signirt waren, mit Wasser zu begiessen, dem eine geringe Menge kohlensaures Ammoniak zugesetzt war, und fuhr damit bis zum 5. Juni fort, von welcher Zeit an wegen des zu kränklichen Aussehens der Pflanzen wieder nur reines Wasser zum Begiessen genommen wurde.

Der dritte und vierte Versuchstopf, beide mit No. 2. signirt, erhielt jetzt nebenbei aufgestellte Porzellannäpfchen mit festem doppelt-kohlensauren Ammoniak gefüllt, welches während des ganzen Versuchs, je nachdem es verdunstete, durch frische Quantitäten ersetzt wurde. In den Boden wurden also hier direct keine Ammoniaksalze eingeführt; auch verdient noch erwähnt zu werden, dass die Töpfe No. 1. von No. 2. durch das mittlere Fenster des grossen dreifenstrigen Saales von einander getrennt waren.

Der fünfte und sechste Topf endlich, beide mit No. 3. bezeichnet, erhielt von jetzt ab seine Aufstellung in einem anstossenden Zimmer, dessen Fenster dieselbe Lage wie der genannte Saal, nämlich nach Nordost hatten. Die Pflanzen dieser Töpfe vegetirten also in der gewöhnlichen atmosphärischen Luft und wurden mit nicht ammoniakhaltigem Wasser begossen.

In den letzten Tagen des Juni kamen die Gerstenpflanzen so ziemlich zu gleicher Zeit zum Blühen, setzten Körner an und wurden am Anfange August, nachdem sie völlig abgestorben waren, behufs der weiteren Untersuchung dicht am Boden abgeschnitten.

Das geerntete Stroh und die Körner wurden hierauf, jedes einzeln, im Porzellanmörser zu feinem Pulver zerrieben (beiläufig bemerkt, eine sehr langweilige Arbeit) und, nach Trocknung des Materials bei circa 115° C. im Luftbade, der Stickstoffanalyse nach der Methode von Varrentrapp und Will unterworfen.

Die nachstehende Tabelle gewährt eine Uebersicht, sowohl über die absoluten Gewichtsmengen der geernteten Substanzen, als wie über den gefundenen Procentgehalt derselben an Stickstoff. Die letzte Rubrik dieser Tabelle giebt den durch Rechnung gefundenen absoluten Stickstoffgehalt der Gesammternte.

No.	Gewicht der Ernte (in Grammen)			Stickstoffgehalt in 100 Th. wasserfreier Substanz.		Absoluter Stickstoffgehalt der Gesammternte.
	Stroh.	Körner.	Gesammternte.	Stroh.	Körner.	
				p. C.	p. C.	Grm.
1	1,100	0,443	1,543	1,609	3,125	0,031
2	3,620	1,590	5,210	2,524	4,133	0,157
3	2,770	2,336	5,106	1,008	2,627	0,089

Ein prüfender Blick auf diese Tabelle geworfen lässt es aber ausser Zweifel, dass das Ammoniak sowohl in No. 1, wo es als Bodendüngung, wie in No. 2, wo es als Luftdüngung angewendet ward, zur Vermehrung der Proteïnsubstanzen der Ernte gedient haben müsse, obwohl der grosse Unterschied zwischen der Wirkung, nämlich viel günstigere, des Ammoniaks als Luftdüngungsmittel, gegenüber der weniger günstigen als Bodendüngungsmittel, ebenfalls nicht unerkannt bleiben kann. Denn ordnen wir die geernteten Substanzen nach ihrem Reichthume an Proteïnstoffen, für welche uns der gefundene Stickstoff als Ausdruck gilt, so finden wir, dass, mit Hinweglassung überflüssiger Dezimalstellen,

1000 Th.	in der gewöhnlichen Atmosphäre gewachsenen Strohes	10 Th. Stickstoff
„ „	bei ammoniakalischer Boden-düngung gewachsenen Strohes	16 „ „
„ „	bei ammoniakalischer Lunftdüngung gewachsenen Strohes	25 „ „
„ „	in gewöhnlicher Atmosphäre gewachsener Körner	26 „ „
„ „	bei ammoniakalischer Bodendüngung gewachsener Körner	31 „ „
„ „	bei ammoniakalischer Luftdüngung gewachsener Körner	41 „ „

enthielten.

Es versteht sich von selbst, dass der absolute Stickstoffgehalt des Gesammtertrages nicht gebraucht werden

kann, um eine geeignete Einsicht in die Wirkungsweise eines stickstoffhaltigen Düngungsmittels zu erhalten, obschon ein solcher Fehler sehr häufig begangen wird.

So ist z. B. im vorliegenden Falle der geringe absolute Stickstoffgehalt in No. 1. offenbar abhängig von der geringen Gesammternte an Stroh und Körnern, welcher wiederum durch den so spärlichen Stand der betreffenden Versuchspflanzen bedingt ward.

Zur Lösung der gestellten Frage kann nur die Betrachtung des Procentgehaltes der Ernte an Stickstoff dienen; bei solcher Betrachtung aber ist die Wirkung des Ammoniaks auf Vermehrung der Proteïnsubstanzen zweifellos.

Versuch, im Jahre 1853 angestellt.

Diese zweite Versuchsreihe ward angestellt, theils um die in der ersten Versuchsreihe gewonnenen Resultate zu bestätigen, theils um bei dieser Gelegenheit einige andere, mit der Assimilation von stickstoffhaltigen Nahrungsmitteln seitens der Pflanzen in nächster Verbindung stehende Verhältnisse zu prüfen.

Zu diesen Untersuchungen wurde wie früher Gerste gewählt. Der Boden bestand auch diesmal aus geglühtem gelben Sande, welchem der grösseren Bündigkeit wegen eine geringe Menge von feingemahlenem, gut ausgeglühtem plastischen Thon zugesetzt war. Als Düngung ward Feldspath, welchen man vorher durch Glühen mit kohlensaurem Kalk (Kreide) aufgeschlossen hatte, unter sorgfältigem Mengen hinzugefügt. Die zum Versuche angewendeten 18 Gefässe waren ungebrauchte poröse Blumentöpfe, auf deren Boden bis zum dritten Theil der Höhe des ganzen Gefässes ausgeglühte Thonscherben, Behufs des leichteren Abzuges des Wassers, gelegt waren.

In jeden so vorgerichteten Topf schüttete man circa 1½ Kilogrm. des eben beschriebenen Bodens und bildete aus den mit Nummern bezeichneten 18 Töpfen 3 Abtheilungen (A. B. C.), so dass also eine jede Abtheilung aus 6 Töpfen bestand. Die Abtheilung A. enthielt die Versuchstöpfe 1, 2, 3, 10, 11, 12.

Die Abtheilung B. enthielt die Versuchstöpfe 4, 5, 6, 13, 14, 15, und unterschied sich von der Abtheilung A. dadurch, dass hier dem Boden jedes Topfes noch eine Quantität (2 Grm.) durch Schwefelsäure zersetzter Knochenasche hinzugefügt worden war.

Die Abtheilung C. umfasste die Versuchstöpfe 7, 8, 9, 16, 17, 18. Bei ihr wurde jedem Topf eine noch grössere Menge (20 Grm.) durch Schwefelsäure zersetzter Knochenasche hinzugemischt.

Hierauf wurden am 9. Juni in jeden Topf 10 keimende Gerstenkörner eingelegt. Das Begiessen ward, so oft nöthig, mit destillirtem Wasser bewerkstelligt.

Am 10. Juli, als die Pflanzen aller Töpfe angefangen hatten zu blühen, ward jede der mit A., B. und C. bezeichneten Abtheilungen getheilt, und zwar in der Weise, dass die No. 1—9. am Fenster eines besonderen Zimmers, die No. 10—18. aber am Fenster eines anderen Zimmers ihre Aufstellung erhielten. In der Nähe dieser letzteren 9 Töpfe stellte man Porzellannäpfchen, theils mit trocknem kohlensauren Ammoniak, theils mit einem Gemenge von Kalkhydrat und Salmiak gefüllt, auf, so dass sich die Gegenwart von Ammoniakdämpfen deutlich durch den Geruch zu erkennen gab, wenn man in die Nähe dieser besonders aufgestellten Töpfe trat.

Im Nachstehenden werden, der Kürze wegen, die mit ammoniakreicher Luft umgebenen Hälften der Abtheilungen A., B., C durch ein hinzugefügtes N. (Nitrogenium) ausgezeichnet, also mit AN., BN. und CN.

Die nachstehende Tabelle giebt eine Uebersicht über die Gruppirung der Töpfe, so wie über die künstlich herbeigeführte Verschiedenheit der Einflüsse, unter denen die Versuchspflanzen wachsen mussten.

Töpfe No. 1—9 in gewöhnlicher atmosphärischer Luft wachsend.			Töpfe No. 10—18 in atmosphärischer sehr ammoniakreicher Luft wachsend.		
No. 1, 2, 3.	No. 4, 5, 6.	No. 7, 8, 9.	No. 10, 11, 12.	No. 13, 14, 15.	No. 16, 17, 18.
künstlicher Boden*).	künstlicher Boden mit 0,13 p. C. durch Schwefels. zersetzter Knochenasche.	künstlicher Boden mit 1,33 p. C. durch Schwefels. zersetzter Knochenasche.	künstlicher Boden.	künstlicher Boden mit 0,13 p. C. durch Schwefels. zersetzter Knochenasche.	künstlicher Boden mit 1,33 p. C. durch Schwefels. zersetzter Knochenasche.
A.	B.	C.	AN	BN.	CN.

Im Verlaufe der Vegetation wurde übrigens Folgendes bemerkt:

Die Abtheilung C. und CN. stand besser und fing auch früher, als alle übrigen, an zu blühen. Am wenigsten gut zeigte sich dagegen die Vegetation in der Abtheilung A. und AN., welche keinen Zusatz von mit Schwefelsäure zersetzter Knochenasche erhalten hatte. Ferner hatten sich die Pflanzen in den Abtheilungen AN., BN. und CN. stärker bestaudet; auch setzten die Abtheilungen BN. und CN. eine viel grössere Anzahl von Körnern an, obwohl unter diesen viele nicht zur vollständigen Entwickelung gelangten.

In den Monaten September und October wurden die Pflanzen jeder Abtheilung, nachdem sie vollständig abgestorben waren, behufs der weiteren Untersuchung dicht beim Boden abgeschnitten, Stroh und Körner, jedes besonders, auf das feinste zerrieben und der Stickstoff derselben nach der Methode von Varrentrapp und Will bestimmt.

Es folgen zunächst die analytischen Daten.

---

*) Wie schon bemerkt, so bestand dieser künstliche Boden aus Sand, Thon und durch Kalk aufgeschlossenem Feldspath.

Abtheilung A.

Stroh:

1) **0,2035** Grm. Stroh gaben **0,0485** Grm. Platinsalmiak = **0,00304** Grm. Stickstoff = **1,4938** p. C. Stickstoff.

2) **0,276** Grm. Stroh gaben **0,069** Grm. Platinsalmiak = **0,00433** Grm. Stickstoff = **1,5688** p. C. Stickstoff;

im Mittel also **1,5313** p. C. Stickstoff.

Körner:

1) **0,1595** Grm. Körner gaben **0,088** Grm. Platinsalmiak = **0,00552** Grm. Stickstoff = **3,4608** p. C. Stickstoff.

2) **0,1955** Grm. Körner gaben **0,1125** Grm. Platinsalmiak = **0,00705** Grm. Stickstoff = **3,6061** p. C. Stickstoff;

im Mittel also **3,5334** p. C. Stickstoff.

Abtheilung B.

Stroh:

1) **0,193** Grm. Stroh gaben **0,043** Grm. Platinsalmiak = **0,0269** Grm. Stickstoff = **1,3937** p. C. Stickstoff.

2) **0,195** Grm. Stroh gaben **0,0415** Grm. Platinsalmiak = **0,0026** Grm. Stickstoff = **1,3333** p. C. Stickstoff;

im Mittel also **1,3635** p. C. Stickstoff.

Körner.

1) **0,2135** Grm. Körner gaben **0,101** Grm. Platinsalmiak = **0,00634** Grm. Stickstoff = **2,9695** p. C. Stickstoff.

2) **0,208** Grm. Körner gaben **0,0975** Grm. Platinsalmiak = **0,00611** Grm. Stickstoff = **2,9375** p. C. Stickstoff;

im Mittel also **2,9535** p. C. Stickstoff.

Abtheilung C.

Stroh:

1) **0,1915** Grm. Stroh gaben **0,0315** Grm. Platinsalmiak = **0,00197** Grm. Stickstoff = **1,0287** p. C. Stickstoff.

2) 0,222 Grm. Stroh gaben 0,0345 Grm. Platinsalmiak = 0,00216 Grm. Stickstoff = 0,9729 p. C. Stickstoff;

im Mittel also 1,0008 p. C. Stickstoff.

örner:

1) 0,1625 Grm. Körner gaben 0,0695 Grm. Platinsalmiak = 0,004367 Grm. Stickstoff = 2,683 p. C. Stickstoff;

2) 0,232 Grm. Körner gaben 0,096 Grm. Platinsalmiak = 0,00602 Grm. Stickstoff = 2,5948 p. C. Stickstoff;

im Mittel also 2,6389 p. C. Stickstoff.

theilung AN.

Stroh.

1) 0,2055 Grm. Stroh gaben 0,0625 Grm. Platinsalmiak = 0,00392 Grm. Stickstoff = 1,9075 p. C. Stickstoff.

2) 0,2055 Grm. Stroh gaben 0,062 Grm. Platinsalmiak = 0,00389 Grm. Stickstoff = 1,8924 p. C. Stickstoff;

im Mittel also 1,8999 p. C. Stickstoff.

Körner:

1) 0,1315 Grm. Körner gaben 0,079 Grm. Platinsalmiak = 0,00496 Grm. Stickstoff = 3,7718 p. C. Stickstoff.

2) 0,1205 Grm. Körner gaben 0,0725 Grm. Platinsalmiak = 0,00454 Grm. Stickstoff = 3,7676 p. C. Stickstoff;

im Mittel also 3,7697 p. C. Stickstoff.

theilung BN.

Stroh.

1) 0,2305 Grm. Stroh gaben 0,0635 Grm. Platinsalmiak = 0,00398 Grm. Stickstoff = 1,7223 p. C. Stickstoff.

2) 0,231 Grm. Stroh gaben 0,068 Grm. Platinsalmiak = 0,00427 Grm. Stickstoff = 1,8484 p. C. Stickstoff;

im Mittel also 1,7853 p. C. Stickstoff.

Körner:

1) **0,3355** Grm. Körner gaben **0,1855** Grm. Platinsalmiak = **0,011658** Grm. Stickstoff = **3,4724** p. C. Stickstoff.

2) **0,185** Grm. Körner gaben **0,102** Grm. Platinsalmiak = **0,00641** Grm. Stickstoff = **3,4648** p. C. Stickstoff;

im Mittel also **3,4686** p. C. Stickstoff.

Abtheilung CN.

Stroh:

1) **0,263** Grm. Stroh gaben **0,062** Grm. Platinsalmiak = **0,00389** Grm. Stickstoff = **1,479** p. C. Stickstoff.

2) **0,267** Grm. Stroh gaben **0,067** Grm. Platinsalmiak = **0,0042** Grm. Stickstoff = **1,573** p. C. Stickstoff;

im Mittel also **1,526** p. C. Stickstoff.

Körner:

1) **0,257** Grm. Körner gaben **0,139** Grm. Platinsalmiak = **0,00873** Grm. Stickstoff = **3,3968** p. C. Stickstoff.

2) **0,19** Grm. Körner gaben **0,101** Grm. Platinsalmiak = **0,00634** Grm. Stickstoff = **3,3368** p. C. Stickstoff.

3) **0,178** Grm. Körner gaben **0,1015** Grm. Platinsalmiak = **0,00637** Grm. Stickstoff = **3,5786** p. C. Stickstoff;

im Mittel **3,4374** p. C. Stickstoff.

Die nachstehende Tabelle erlaubt eine Uebersicht nicht nur über die absolute Gewichtsmenge der geerndteten Substanzen (im Ganzen, so wie an Stroh und Körnern besonders), sondern auch über den gefundenen Procentgehalt derselben an Stickstoff. Die letzte Rubrik dieser Tabelle giebt den durch Rechnung gefundenen absoluten Stickstoffgehalt der Gesammterndte.

No.	Gewicht der Ernte (in Grammen)			Stickstoffgehalt in 100 Th. wasserfreier Substanz.		Absoluter Stickstoffgehalt der Gesammternte.
	Stroh.	Körner.	Gesammternte.	Stroh.	Körner.	
				p. C.	p. C.	
A.	7,320	1,846	9,166	1,5313	3,5334	0,177
B.	8,850	5,704	14,554	1,3635	2,9535	0,287
C.	13,105	12,980	26,085	1,0008	2,6389	0,473
AN.	7,310	1,132	8,442	1,8999	3,7697	0,180
BN.	16,310	3,997	20,307	1,7853	3,4686	0,430
CN.	15,700*)	13,033	28,733	1,5260	3,4374	0,687

Die vorstehende Tabelle bietet aber mehrfachen Stoff zu Betrachtungen und Schlussfolgerungen dar, und es möge erlaubt sein, einige der wichtigsten besonders hervorzuheben.

Vor allem geht aus ihr hervor, dass die bei der ersten im Jahre 1852 angestellten Versuchsreihe gewonnenen Resultate, in so fern sie sich auf Ermittelung der Rolle bezogen, welche das Ammoniak bei der Bildung von Proteïnsubstanzen spielt, durchaus bestätigt werden. In allen Fällen, wie verschieden auch die anderen äusseren Einwirkungen auf die Versuchspflanzen sein mochten, sprach sich die Wirkung des Ammoniaks durch den bei der Analyse gefundenen grössern procentischen Stickstoffgehalt der geerndteten Substanzen sehr scharf aus, wie es durch nachstehende tabellarische Zusammenstellung, unter vergleichender Mitanführung der Resultate vom Jahre 1852, und unter Weglassung überflüssiger Decimalstellen, noch anschaulicher gemacht werden kann.

*) Im Topfe No. 17. wuchsen die Pflanzen, ohne erkennbaren Grund, sehr kümmerlich, daher auch der geringe Ertrag an Stroh in der Abtheilung CN., zu welcher ja der Versuchstopf No. 17. gehörte. —

Stickstoffgehalt in 1000 Th. Gerstenstroh und Gerstenkörnern					
in gewöhnlicher atmosphärischer Luft erwachsen			in atmosphärihcher, sehr ammoniakreicher Luft erwachsen		
	Stickstoff im Stroh.	Stickstoff in den Körnern.		Stickstoff im Stroh.	Stickstoff in den Körnern.
im Jahre 1853			im Jahre 1853		
Abtheil. A.	15	35	Abtheil. AN.	19	38
„ B.	14	30	„ BN.	18	35
„ C.	10	26	„ CN.	15	34
im Jahre 1852	10	26	im Jahre 1852	25	41

Ferner ist es nicht uninteressant, zu sehen, wie der Gesammtertrag an organischer Substanz überhaupt mit der Düngung durch mit Schwefelsäure zersetzter Knochenasche steigt, und wie diese Steigung sich in einem weit stärkeren Grade bei den Körnern als bei dem Stroh ausspricht. In der gleichen Richtung steigt aber auch der absolute Stickstoffgehalt der Gesammternte, und es scheint mir auf Grund bekannter agriculturchemischer Erfahrungen unzweifelhaft, dass die Ursache zu der erstgenannten Erscheinung zunächst in den schwefelsauren Salzen des Düngungsmittels und deren Einwirkung auf den künstlichen Boden, die Veranlassung zu der zweitgenannten Erscheinung dagegen in den phosphorsauren Salzen des Düngungsmittels gesucht werden müsse. Die Verhältnisse sind durch Anwendung von Knochenasche, welche man vorher mit Schwefelsäure zersetzte, etwas complicirt geworden, und es ist zu bedauern, dass Hr. Chlebodarow nicht eine 4te Abtheilung von Versuchspflanzen bildete, wo dem künstlichen Boden nur phosphorsaure Salze zugefügt waren, mit Hinweglassung der Schwefelsäure; sehr wahrscheinlich würde sich in diesem Falle gezeigt haben, dass mit der Vermehrung des Gesammtertrages sich auch der procentische Stickstoffgehalt gesteigert hätte, während jetzt, bei Gegenwart von schwefelsauren Salzen, die

Steigerung des Gesammtertrages mit einer Abnahme des procentischen Gehaltes an Stickstoff verbunden ist.

Diese Abnahme des procentischen Gehaltes an Stickstoff und mithin an Proteïnsubstanzen in der Richtung von A. nach B. und C., so wie von AN. nach BN. und CN. ist eine natürliche Folge der vorwaltend reichlicheren Bildung von stickstofffreier Gesammtsubstanz.

Die nachstehenden beiden Tabellen zeigen das Verhältniss zwischen den Proteïnsubstanzen und den stickstofffreien näheren organischen Bestandtheilen unserer Versuchspflanzen.

	100 Theile von Stroh und Körnern enthielten Proteïnsubstanzen:					
	im künstlichen Boden (ohne weiteren Zusatz)		im künstlichen Boden, welcher 0,13 p. C. mit Schwefelsäure zersetzter Knochenasche enthielt.		im künstlichen Boden, welcher 1,33 p. C. mit Schwefelsäure zersetzter Knochenasche enthielt	
	Stroh.	Körner.	Stroh.	Körner.	Stroh.	Körner.
	p. C.	p. C.	p. C.	p. C.	p. C.	p. C.
in gewöhnlicher atmosphärischer Luft gewachsen	9,75	22,51	8,68	18,81	6,37	16'81
in atmosphärischer, sehr ammoniakreicher Luft gewachsen	12,10	24,01	11,37	22,09	9,72	21,89
	100 Theile von Stroh und Körnern enthielten stickstofffreie organische Bestandtheile*):					
in gewöhnlicher atmosphärischer Luft gewachsen	90,25	77,49	91,32	81,19	93,63	83,19
in atmosphärischer, sehr ammoniakreicher Luft gewachsen	87,90	75,99	88,63	77,91	90,28	78,11

*) Der procentische Gehalt der geernteten Materialien an stickstofffreien organischen Bestandtheilen ist durch Rechnung aus dem bekannten procentischen Gehalt an Proteïnsubstanzen ermittelt worden, wobei man jedoch die Aschenbestandtheile ausser Acht

[illegible] Vorstehenden mitgetheilten [illegible] geeignet, noch nach [illegible] Aufmerksamkeit zu [illegible]

[illegible] Versuchen Bous- [illegible] XXXIX *pag.* 610 *ff.*) her- [illegible] bei ungehindertem [illegible] Luft, aber vor [illegible] Proteïnsubstanzen [illegible] Pflanze hervorwuchs, [illegible] Widerspruch mit [illegible] Hrn. Chlebodarow [illegible]

[illegible] Versuchspflanzen der Abthei- [illegible] atmosphärischer Luft, [illegible] geschützt, und dennoch [illegible] Mengen von Proteïn- [illegible] Nachstehenden erkennt.

[illegible] gewöhnlicher atmosphäri- [illegible] geschützt im Jahre 1852 wuchsen, [illegible] mitgerechnet) einen Ge- [illegible] 3.106 Grm. Stroh und Körnern, worin [illegible] Die ausgelegten Saamen (11 Stück [illegible] enthielten 0.0938 Grm. Stickstoff; folglich [illegible] Annahme, dass sämmtlicher [illegible] Saamens zur Bildung der Proteïnsubstanzen [illegible] wurde) ein Ueberschuss [illegible] Stickstoffs heraus.

[illegible] welche ebenfalls in gewöhnlicher [illegible] vor Regen geschützt im Jahre [illegible] gaben (ohne die Ernterückstände) einen [illegible] an Stroh und Körnern):

Abtheil. A gab	9.166	Grm.,	worin	0,177	Grm. Stickstoff.
B „	14.554	„	„	0,287	„ „
C „	26.085	„	„	0,473	„ „

[illegible] ein kleiner Fehler in die Zahlen dieser Tabelle ge- [illegible] dieser Fehler ist jedoch nicht gross genug, um die [illegible] vorliegenden Zweck unbrauchbar zu machen.

: bei A. eingelegten Samen (29 Stück) enth. 0,0247 Grm. Stickstoff.
„ B. „ „ (28 „) „ 0,0238 Grm. Stickstoff.
„ C. „ „ (28 „) „ 0,0238 Grm. Stickstoff.

Demnach stellt sich auch hier ein Ueberschuss von erntetem Stickstoff heraus, und zwar:

bei A. 0,15223 Grm. Stickstoff,
„ B. 0,26311 „ „
„ C. 0,44911 „ „

o ein von den Beobachtungen Boussingault's durchaus weichendes Ergebniss. Zukünftigen Untersuchungen wird vorbehalten sein, zu entscheiden, auf welcher Seite der obachtungsfehler liegt, obschon ich glauben möchte, ss der Fehler auf Seite der Beobachtung Boussingault's funden werden dürfte. Es wäre ja durchaus unerklär-1, weshalb sich die von Boussingault zum Versuch wendete „gewöhnliche atmosphärische Luft", die jedenls, wenn auch in sehr geringem Grade, als „gewöhn-1e" atmosphärische Luft ammoniakhaltig sein musste, ie Wirkung auf Hervorbringung von Proteïnsubstanzen eigt hätte. Freilich werden den Pflanzen, dafern sie vom gen, und noch mehr, wenn sie vom Thau getroffen rden, immer weit ansehnlichere Mengen von Ammoniak geführt (vergl. die Untersuchungen von Bineau in den *de Chim. et de Phys. T. XLII, pag.* 428 *ff.*), als es in den llen geschieht, wo sie vor Regen und Thau geschützt gewöhnlicher atmosphärischer Luft wachsen; allein kungslos kann das Ammoniak der gewöhnlichen atmoärischen Luft unmöglich sein, wie es denn auch in der at bei den Versuchen des Herrn Chlebodarow von ır ansehnlicher Wirkung sich zeigte.

VIII.

Notizen.

1) *Einwirkung der Luft auf arsenigsaure Alkalien.*

Es ist bekanntlich neuerdings eine Lösung von arsenigsaurem Natron als Reductionsmittel bei voluminometrischen Analysen sehr warm empfohlen worden (s. dies. Journ. LXIV, 225), und so vortrefflich dieses Salz ist, so müssen seine titrirten Lösungen doch sehr sorgfältig aufbewahrt werden. R. Fresenius hat nämlich beobachtet (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIII, 384), dass in nicht ganz voll gefüllten Flaschen die Lösung bald Sauerstoff aufnimmt und je nach der Menge die ganze $\dddot{A}s$ in $\overset{\therefore}{A}s$ innerhalb eines Monats umgewandelt sein kann. Er empfiehlt daher den Chlorkalkfabrikanten, den ganzen Bedarf ihrer Lösung von $\dot{N}a\dddot{A}s$ für 1 Monat auf einmal anzufertigen, denselben aber in 30 kleine gut verstopfte Gefässe zu vertheilen, deren jede für den Bedarf eines Tages ausreicht.

Die gewöhnliche Form, in welcher Arsenik in der Heilkunde angewendet zu werden pflegt, ist arsenigsaures Kali *Solutio Fowleri*. Es war zu vermuthen, dass auch diese nach längerer Aufbewahrung Arseniksäure enthielte, wenn die Flasche nicht ganz damit gefüllt war. So bestätigte es sich auch. Der Niederschlag einer solchen *Solutio* mit salpetersaurem Silberoxyd war zwar noch vorwaltend gelb in salmiakhaltiger Bittersalzlösung entstand aber auch ein Niederschlag von arsensaurer Ammoniak-Magnesia.

---

2) *Analyse eines Mergels*

aus der sogenannten Motzinger Au zwischen Aholming und Motzing an der Donau stellte W. Martius (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIII, p. 366) an und fand folgende Bestandtheile in der lufttrocknen Substanz:

	p. C.
Hygroskop. Wasser	4,051
Chem. gebund. „	3,026
$\dot{\mathrm{K}}$	0,122
$\dot{\mathrm{Na}}$	0,123
$\dot{\mathrm{Mg}}$	5,493
$\dot{\mathrm{Ca}}$	15,297
$\dddot{\mathrm{Fe}}$	4,081
$\dot{\mathrm{Mn}}\dddot{\mathrm{Mn}}$	0,409
$\dddot{\mathrm{Al}}$	2,956
$\ddot{\mathrm{C}}$	16,978
Rückstand	47,741

Im wässrigen, alkalisch reagirenden Auszug fanden ch $\dot{\mathrm{C}}$a, $\dot{\mathrm{M}}$g, $\dot{\mathrm{K}}$, $\dot{\mathrm{N}}$a, $\ddot{\mathrm{C}}$ und Spuren Cl und $\dddot{\mathrm{S}}$, im salzsauren uszug $\dot{\mathrm{C}}$a, $\dot{\mathrm{M}}$g, $\dddot{\mathrm{Fe}}$, $\dddot{\mathrm{M}}$n, $\dddot{\mathrm{Al}}$, $\dot{\mathrm{K}}$, $\dot{\mathrm{N}}$a, $\ddot{\mathrm{C}}$, im Rückstand Thon, und und Eisenoxyd.

Der Mergel ist gelblich braun, wenig plastisch, enthält iel kleine Schneckenhäuser, klebt getrocknet an der Zunge nd giebt mit Kali erhitzt Ammoniak und im Kolben gelüht bituminösen Geruch.

3) *Analyse der Bierasche von Erlanger Lagerbier.*

Nach W. Martius (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIII, 368) enthielt dieselbe (nach Abzug der Kohle) in 100 Th.:

$\dot{\mathrm{K}}$	37,22
$\dot{\mathrm{Na}}$	8,04
$\dot{\mathrm{Mg}}$	5,51
$\dot{\mathrm{Ca}}$	1,93
$\dddot{\mathrm{P}}$	32,09
Cl	2,91
$\dddot{\mathrm{S}}$	1,44
$\dddot{\mathrm{Si}}$	10,82
	99,96

Der mittlere Aschengehalt aus 8 Erlanger Lagerbieren war für 1000 Th. 2,88, der Extractgehalt 36,93, das spec. Gewicht 1,013.

Darnach berechnet sich für 1 Maass Bier der Geh

$$\dot{K} = 1{,}153 \text{ Grm.}$$
$$\dot{K}_2 p \dddot{P} = 2{,}02 \text{ „}$$

---

4) *Analysen von Thonschiefern.*

Als Beitrag zum chemischen Studium der sogena metamorphischen Gesteine hat L. Carius (Ann. d. C u. Pharm. XCIV, p. 45) eine Reihe von Thonschiefern der Gegend von Eichgrün in Sachsen (Voigtland) u sucht. Dieses Terrain, welches auf einer weiten Erstre aus Thonschiefern von denselben petrographischen E schaften und Lagerungsverhältnissen besteht, wird an Stellen von Graniten in nicht bedeutender Mächt durchbrochen. An diesen Orten ist der Thonschief ein sehr festes krystallinisches Gestein umgewa welches allmählich in den gewöhnlichen Thonschiefer geht. In der nächsten Nähe des Granits ist der Sc am härtesten und gneiss- oder trappähnlich, sogena Cornubianit, geworden und zeigt keine Spur schief Textur mehr; weiter vom Granit entfernt ist der Sc von einer Menge kleiner rundlicher oder länglicher kr linischer Concretionen durchsetzt und dadurch sogena Fleck- oder Fruchtschiefer geworden, und dann kann durch Farben unterschiedene abwechselnde Schi wahrnehmen, die nach und nach in den gewöhnl Thonschiefer verlaufen. So ist es namentlich bei Eicl der Fall.

Um Aufschluss über die chemische Beschaffe dieser umgeänderten Thonschiefer zu erhalten, ha Verf. nach Bunsen's Vorgang eine Anzahl Bauschana derselben gemacht, deren Resultat wir nachstehend theilen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
$\dddot{\text{Si}}$	59,385	60,028	60,605	63,174	60,005	61,387
$\dddot{\text{Al}}$	22,069	19,113	24,055	19,288	24,104	20,803
$\dot{\text{Fe}}$	6,816	7,373	5,687	4,935	6,436	6,606
$\dot{\text{Mn}}$	0,273	0,141	0,280	0,537	0,137	0,246
$\dot{\text{Ca}}$	0,236	1,165	0,412	0,388	0,173	0,903
$\dot{\text{Mg}}$	3,608	2,186	1,781	1,599	1,872	2,105
$\dot{\text{Na}}$	2,109	3,198	0,776	1,829	2,087	3,262
$\dot{\text{K}}$	3,849	3,785	3,648	4,193	2,797	2,966
$\dot{\text{H}}$	3,471	3,993	3,305	3,962	2,752	1,476

Da der Wassergehalt für die eigentliche Zusammen-
etzung des Gesteins, um die es sich hauptsächlich handelt,
ine Werth ist, so sind nachstehend die procentigen Zu-
ammensetzungen nach Abzug des Wassers aufgestellt:

	Mittel aus allen	1.	2.	3.	4.	5.	6.
i	62,397	60,385	61,893	62,323	65,846	61,474	62,463
l	22,141	22,440	19,706	24,736	20,104	24 694	21,167
e	6,474	6,931	7,603	5,848	5,144	6,594	6,722
n	0,277	0,278	0,146	0,288	0,560	0,140	0,250
a	0,560	0,239	1,198	0,424	0,404	0,177	0,919
g	2,247	3.668	2,255	1,832	1,666	1,918	2,142
a	2,2,67	2,145	3,296	0,798	1,906	2,138	3,319
k	3,637	3,914	3,903	3,751	4,370	2,865	3,018

1. Ein scheinbar unveränderter Thonschiefer aus dem
ruch beim oberen Lengenfelder Vorwerk. Ausgezeichnet
chieferig weich, leicht zerreiblich. Spec. Gewicht 2,640.
rische Bruchflächen haben schimmernden Glanz, zeigen
ber unter dem Mikroskop keine Glimmerblättchen.

2. Von der flachen Waldkuppe, westlich von Eich-
rün, etwas näher nach der Granitgrenze. Unvollkommen
chieferig, ziemlich hart. Enthält viel rundliche Concre-
ionen von brauner Farbe. Spec. Gewicht 2,798. In Farbe
und äusserm Ansehen sonst wenig von unverändertem
Thonschiefer verschieden.

3. Von der flachen Waldkuppe am Wege von Eichgrün nach der Schreiersgrüner Mühle, noch etwa 2—3000 Fuss näher an der Granitgrenze als 2. Dünn plattenförmige Absonderungen zeigend, röthlich grau mit runden grau schimmernden Concretionen; letztere enthalten mikroskopische Glimmerblättchen, wie die in 2, aber reichlicher. Spec. Gewicht 2,773.

4. Von der langen Leithe, nördlich von Schreiersgrün. Hartes, schwer zerreibliches Gestein ohne alle schieferige oder plattenförmige Absonderung. Röthlich graue Grundmasse mit dünnern oder dickern Lagen einer grauen krystallinischen Substanz, welche letztere reich an Glimmer ist. Spec. Gewicht 2,758.

5. Etwa 600 F. unterhalb der Grenze bei der Schreiersgrüner Mühle. Hart und schwer zersprengbar, ohne alle schieferige Structur. Graublaue Grundmasse mit Glimmerschuppen erfüllt, von denen viele zu Concretionen vereinigt sind. Spec. Gewicht 2,864.

6. Sehr harter und krystallinischer Cornubianit von Rebesgrün an der Granitgrenze. Graubraun. Specifisches Gewicht 2,636.

Aus seinen Analysen zieht der Verf. den Schluss, dass die Schwankungen in der Zusammensetzung der untersuchten Gesteine in keiner regelmässigen Beziehung zu ihrer Entfernung von dem durchbrechenden Granit stehen, sondern den Bauschanalysen mechanischer Gemenge, die in angehender Zersetzung begriffen sind, entsprechen. Die Veränderung jener Thonschiefer beruhe daher weder auf einer Zufuhr noch auf einem Verlust an Stoffen, sondern nur auf einer mechanischen und chemischen Umsetzung vorhandener Substanzen. Ob aber letztere plutonisch (durch den aufbrechenden Granit) oder neptunisch an Ort und Stelle erfolgt sei, lasse sich zur Zeit nicht entscheiden.

5) *Drittel salpetersaures Bleioxyd*

bildet sich nach A. Vogel jun. (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, p. 96), wenn Lösungen von Bleiessig und salpetersauren Alkalien vermischt werden. Sind die Lösungen concentrirt, so scheidet sich das Salz als klebrige, fadenziehende Masse aus, die nach einiger Zeit krystallinisch wird. Aus kochendem Wasser erhält man es in warzenförmig vereinigten Krystallnadeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren frei von Essigsäure sind.

Die Krystalle, in grössern Massen angesehen, sind grünlich, verlieren bei 205° C. erst das letzte Wasser und bestehen dann aus $\dot{Pb}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$, im wasserhaltigen Zustande aus $\dot{Pb}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}+3\dot{H}$. Schwach geglüht hinterlassen sie Mennige, stark geglüht citronengelbes Bleioxyd. In Wasser löst sich das Salz nur schwer, es braucht 119,2 Th. kaltes und 10,5 Th. siedendes Wasser zu seiner Lösung.

Dieses Salz hat dieselbe Zusammensetzung wie das von Berzelius aus $\dot{Pb}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ und Ammoniak dargestellte, mit Ausnahme des Wassergehalts, welcher in dem oben beschriebenen doppelt so gross ist.

Die Schwerlöslichkeit dieses Salzes verdient Berücksichtigung bei der Untersuchung organischer Substanzen, die oft mit Salpetersäure behandelt und dann mit Bleiessig gefällt werden.

---

6) *Die Reduction des Schwefelbleis*

zu Blei vermittelst Eisen hat W. J. Cookson (Chem. Gaz. 1855. No. 295, p. 60) dadurch verbessert, dass er den abgeschiedenen Schwefel noch verwerthet und die Abscheidung desselben vermittelst einer wohlfeilen Eisenverbindung bewerkstelligt.

Man unterwirft das zu verarbeitende Schwefelblei, gemengt mit Eisen oder Eisenoxyd und ein wenig Alkali nebst etwas kohlehaltiger Materie, in einem Ofen oder Tiegel einer angemessenen Hitze. Das hierbei entstandene

Schwefeleisen wird einer Dampfatmosphäre ausgesetzt, zerfällt in Pulver, wird mit etwas Wasser angeknetet, in Steine geformt und diese Steine werden, nachdem sie getrocknet sind, in Oefen (wie Schwefelkies) geröstet, um die dabei entstehende schweflige Säure zn Schwefelsäure zu verwerthen. Der Rückstand hiervon, welcher aus Eisenoxyd, schwefelsaurem Salz und Bleioxyd besteht, wird mit etwas kohliger Substanz vermischt und dient wieder zur Behandlung von Schwefelblei wie vorher.

Diese Methode giebt eine reichere Ausbeute an Blei, als die gewöhnliche Niederschlagsarbeit, weil von dem im Schwefeleisen enthaltenen Antheil Blei nicht so viel verloren geht, sondern bei der nachmaligen Verwendung des Röstrückstandes wieder gewonnen wird.

---

7) *Zinnsaure Alkalien*

werden nach Edw. Haeffely (*Cem. Gaz.* 1855. Febr. No. 295, pag. 59) folgendermaassen dargestellt:

Man digerirt in einem Metallgefäss Bleiglätte oder rothes Bleioxyd (Mennige) mit einer Natronlauge von ungefähr 22 p. C. Natrongehalt und verdünnt die entstandene Lösung, wenn man das zu erzeugende zinnsaure Natron in Lösung aufbewahren will, und zwar über dem Niederschlage. In die Lösung des Bleioxyd-Alkalis, welche zur Beschleunigung der Operation erhitzt wird, wirft man granulirtes Zinn, worauf Blei in der Gestalt von Bleischwamm sich ausscheidet und zinnsaures Natron sich bildet. Die Verhältnisse, die man am zweckmässigsten anwendet, sind 16 Pfund Zinn, 45 Pfund Natronlauge von 70° Twaddle (= 1,350 spec. Gew.) und 70—80 Pfund Bleiglätte oder 54 Pfund Mennige.

Wenn das Zinn, welches übrigens auch in einem Sack in die Lösung des kochenden Alkalis gehängt werden kann, sich völlig aufgelöst hat, so lässt man das Blei sich absetzen und giesst die klare Lösung ab. Der Niederschlag wird ein oder zwei Mal mit Wasser abgewaschen und die

Waschwässer braucht man das nächste Mal zum Auflösen des Alkalis.

Das ausgeschiedene Blei wird ebenfalls für eine nächste Operation wieder zu Gut gemacht, indem man es auf einer heissen Eisenplatte nahe zur Rothgluth erhitzt, wobei es sich schnell zu Oxyd oder zu Mennige oxydirt, je nach der Höhe der Temperatur.

Statt des Bleioxyds kann man auch andere Sauerstoff abgebende Oxyde, z. B. die Hydrate des Eisenoxyds, Mangansuperoxyds, oder mangansaures Natron, Indigo und andere Substanzen anwenden.

Eben so kann man auch zinnsaures Kali und Ammoniak darstellen.

Die Vorzüge des eben genannten Verfahrens sind Wohlfeilheit, Schnelligkeit und Reinheit des Produkts.

---

8) *Darstellung des Lithiums.*

Ueber die weiteren elektrolytischen Versuche des Dr. Matthiessen bezüglich der Reduction der Erd- und Alkalimetalle (dies. Journ. LXIV, 508) theilt Bunsen (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, 107) Folgendes mit:

Die früheren Beobachtungen Bunsen's, dass die reducirende Kraft des Stroms von seiner Dichtigkeit abhänge, haben sich auch ferner bestätigt und die Ausscheidung des Strontiums und Calciums gelingt nur sicher, wenn die Stromdichtigkeit an der Ausscheidungsstelle des Metalls ausserordentlich gesteigert ist. Am zweckmässigsten erreicht man dieses, wenn ein kleiner Tiegel mit dem zu elektrolysirenden wasserfreien Chlorür nebst etwas Salmiak zum Theil gefüllt und in diesen eine Thonzelle, mit demselben Chlorür gefüllt, eingestellt wird, so dass die Oberfläche in der Zelle, wenn Schmelzung eingetreten ist, bedeutend höher steht, als im Tiegel. Den äussern positiven Pol im Tiegel bildet ein die Thonzelle umgebender Eisenblechcylinder, den innern in der Zelle ein mit einem Stück Pfeifenstiel umkleideter dickerer Eisendraht, an welchem

ein nur 2 Linien langer feiner Claviersaitendraht als negativer Pol befestigt ist. Das unten geschmolzene Chlorid muss auf der Oberfläche stets eine erstarrte Kruste haben.

Das *Lithium* lässt sich sehr leicht und sicher mittelst 4—6 Kohlenzinkelementen darstellen, indem der Strom aus einer zugespitzten Gaskohle in das (in einem dickwandigen Porzellantiegel) geschmolzene Chlorür geführt wird und durch eine Stricknadel austritt. Bald sammelt sich an letzterer ein geschmolzenes Kügelchen, welches in ein paar Minuten erbsengross wird und dann mittelst eines kleinen löffelförmigen Eisenspatels sammt dem an ihm haftenden Pol herausgezogen werden mag. Das mit Chlorlithium überzogene Metall wird unter Steinöl leicht von seinem Ueberzug mittelst eines Messers befreit und stellt dann ein silberweisses glänzendes Metall dar, welches auf frischer Schnittfläche schnell gelblich anläuft, frisch geschmolzen und rasch zwischen zwei Glasplatten gedrückt Glanz und Farbe des polirten Silbers zeigt. Der Strich des Lithiums auf dem Probirstein ist grau, der des Bariums und Strontiums goldgelb. Der Schmelzpunkt des Lithiums ist 180°. Seine Härte steht zwischen Kalium und Blei in folgender Reihe, in welcher jedes folgende das vorhergehende ritzt: Na, K, Li, Pb, Ca, Sr. Das Lithium ist zähe und lässt sich zu Draht verarbeiten, der jedoch leichter reisst, als Bleidraht. Bei gewöhnlicher Temperatur lässt es sich kneten, bei Rothgluth ist es noch nicht flüchtig. Das spec. Gewicht des Lithiums ist im Mittel aus zwei Versuchen 0,5936, das Atomvolumen 137, wenn das Atomgewicht = 81,7 ist. In der Spannungsreihe hat das Lithium folgende Stellung, wenn destillirtes Wasser die Erregungsflüssigkeit ist: $\overset{+}{K}$, Na, Li, Ca, Sr, $\overset{-}{Mg}$.

Das Lithium ist weniger oxydabel, als Kalium und Natrium; es entzündet sich erst weit über 180° und verbrennt ohne Funkensprühen mit intensiv weissem Licht. In Chlorgas, Sauerstoff, Brom-Joddampf und auf siedendem Schwefel, eben so in trockner Kohlensäure, verbrennt das Lithium wie Calcium und Strontium mit blendend weissem Licht. Auf Wasser schwimmend oxydirt es ohne Licht

d ohne zu schmelzen; auf Salpetersäure aber schmilzt und entzündet sich. Von Salzsäure und verdünnter hwefelsäure wird es stürmisch aufgelöst, von concentrirter hwefelsäure in der Kälte nur wenig angegriffen. Kielerde, Glas und Porzellan zersetzt Lithium schon unter 0° C., Calcium und Strontium erst in der Glühhitze.

Folgende Notizen über *Calcium*, *Barium* und *Strontium* t der Verf. nachträglich noch gegeben. Diese drei Me lle schmelzen erst in der Glühhitze. Das zu Blech gehämmerte Calcium hatte im Mittel aus drei Versuchen ein ec. Gewicht = 1,5778; diesem entspricht ein Atomvomen = 158. Das spec. Gewicht des gehämmerten Stronums ergab sich im Mittel aus zwei Versuchen = 2,5416, em entsprechend das Atomvolum = 216. Strontium und alcium verbrennen mit gelblichem Licht und mit Funkenprühen und Zischen, sie werden von verdünnter Salpeterure angegriffen, von rauchender selbst im Kochen fast ar nicht, aber von Salzsäure und verdünnter Schwefelure werden sie unter stürmischer Gasentwicklung gelöst.

---

9) *Buttersaures und arsenigsaures Kupferoxyd.*

Wenn Buttersäure mit frisch gefälltem kohlensauren upferoxyd gesättigt und die Lösung mit einer in der iedhitze gesättigten Lösung von arseniger Säure verischt wird, so bildet sich ein gelbgrüner Niederschlag, er nach einiger Zeit krystallinisch und eben so schön rün wird, wie das Schweinfurter Grün. Springmann nd bei der Analyse desselben in 100 Th. (Ann. d. Chem. . Pharm. XCIV, pag. 44):

$\dot{\mathrm{C}}\mathrm{u}$	30,5
$\dddot{\mathrm{A}}\mathrm{s}$	50,1
$\bar{\mathrm{B}}\mathrm{u}$	19,4

nd dies entspricht der Formel $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{u}\bar{\mathrm{B}}\mathrm{u} + 2.\dot{\mathrm{C}}\mathrm{u}\dddot{\mathrm{A}}\mathrm{s}$.

---

10) *Das Ferrum pulveratum,*

welches in der Heilkunde als eines der wirksamsten Mittel angewendet wird, zeigt sich am günstigsten in reinstem Zustande. Deshalb wird auch schon in Frankreich aus Eisenoxyd durch Reduction mittelst Wasserstoff das Präparat (*fer réduit*) dargestellt. Wöhler schlägt (Ann. der Chem. und Pharm. XCIV, 125) zur Gewinnung desselben folgende Methude vor:

Man erhitzt reinen krystallisirten Eisenvitriol in eiserner Pfanne bis zur Entwässerung und schmilzt ihn dann mit dem 2- bis 3-fachen Gewicht reinem Kochsalze in einem hessischen Tiegel. Die erkaltete Masse besteht nach dem Auslaugen mit Wasser aus glänzenden Krystallblättchen von $\dddot{\mathrm{Fe}}$ und wird in einem Strom trocknen Wasserstoffs entweder in einem mit Lehm beschlagenen Glasrohr oder in einem Flintenlauf geglüht. Es versteht sich, dass zur Entwicklung des Wasserstoffs keine arsenhaltige Schwefelsäure angewendet werden darf und dass das reducirte Eisen im Wasserstoffstrom völlig erkalten muss. Das Produkt besteht aus feinen grauen Blättchen in der Form der angewandten Eisenoxydkrystalle, die sich leicht zum feinsten Pulver zerreiben lassen und in gut schliessenden Gefässen aufzubewahren sind. Das Pulver ist glanzlos grau, entzündet sich leicht beim Erhitzen und löst sich ohne Rückstand in Schwefelsäure.

Vielleicht schadet es dem Präparat nicht, wenn man statt aus Zink aus Eisen (in der Gestalt von Nägeln etc.) den zur Reduction nöthigen Wasserstoff entwickelt.

---

11) *Einen luftleeren Raum auf chemischem Wege*

zu erzeugen, gelingt nach C. Brunner (Pogg. Ann. XLIV, pag. 523) sehr befriedigend, wenn man in einem geschlossenen Gefäss Kohlensäure oder Ammoniakgas absorbiren lässt. Es kann dazu folgender Apparat gewählt werden:

In ein weites Cylinderglas, dessen Ränder abgeschliffen sind, wird auf den Boden concentrirtc Schwefelsäure gegossen und in dieselbe ein auf drei bleiernen Füssen ruhendes Schälchen gestellt, auf welchem ein paar Blätter Löschpapier und darauf mehre Grammen Aetzkalk liegen. Das Glas wird mittelst eines luftdicht schliessenden, eingetalgten Metalldeckels geschlossen, welcher zwei Oeffnungen oder auch nur eine besitzt. Im letztern Fall wird durch die Oeffnung das mit einer Kohlensäureentwicklungsflasche in Vcrbindung stehende Entwicklungsrohr bis nahe über die Schwefelsäure geführt und ein Strom Kohlensäure bis znr Entfernung aller atmosphärischen Luft eingeleitet, dann an dessen Stelle ein in einem Kork eingepasstes, schief gebogenes, retortenähnliches, mit Wasser gefülltes Gefäss luftdicht eingepasst und mittelst Erwärmen das Wasser auf den Aetzkalk getrieben. Sobald der Kalk sich löscht, findet sofort die Absorption dcr Kohlensäure statt und wie vollkommen dieses stattfinde, kann man prüfen wenn man entweder eine gewöhnliche Barometerprobe neben den Kalk gestellt hat oder wenn man in die zweite Oeffnung des Metalldeckels (falls eine solche da ist) ein 30 Zoll langes Rohr eingepasst hat, welches in Quecksilber taucht. Der Verf. fand, dass die Luft in einem Cylinderglas von 450 C. C. Inhalt, zu dessen Füllung die durch 50—60 Grm. Salzsäure aus Marmor entwickelte Menge Kohlensäure ausreicht, in 5—6 Minuten bis auf 12 Millim. Barometerstand verdünnt war, wenn 4 Grm. Aetzkalk und 40—50 Grm. Schwefelsäure angewendet waren; nach 2 Stunden hatte die Schwefelsäure auch den Wasserdampf absorbirt und nun zeigte die Barometerprobe sehr nahe denselben Stand, wie das äussere Barometer.

Statt des Aetzkalks kann nicht mit demselbcn Erfolg Kali weder in Stücken noch in concentrirter oder verdünnter Lösung gebraucht werden und wenn der Aetzkalk nicht gelöscht wird, so absorbirt er fast gar keine Kohlensäure. Will man statt der Kohlensäure Ammoniakgas anwenden, so gelingt das Luftleermachen auch, indem man als Absorptionsmittel Schwefelsäure wählt; aber dann muss auf dem Boden des Cylinderglases das Abzugsrohr für die

t ausmünden, während man das Ammoniak in
lern Oeffnung nur eben unter den Deckel eint
st. Auch ist dann alles Messing oder Kupfer zu
iden, weil dieses zu schnell angegriffen wird, und
imoniak muss frei von Kohlensäure sein.

Die Kohlensäure wird am besten aus dichtem
armor u. dgl.) entwickelt und ehe sie in das Cyli
s eintritt, durch Schwefelsäure gewaschen.

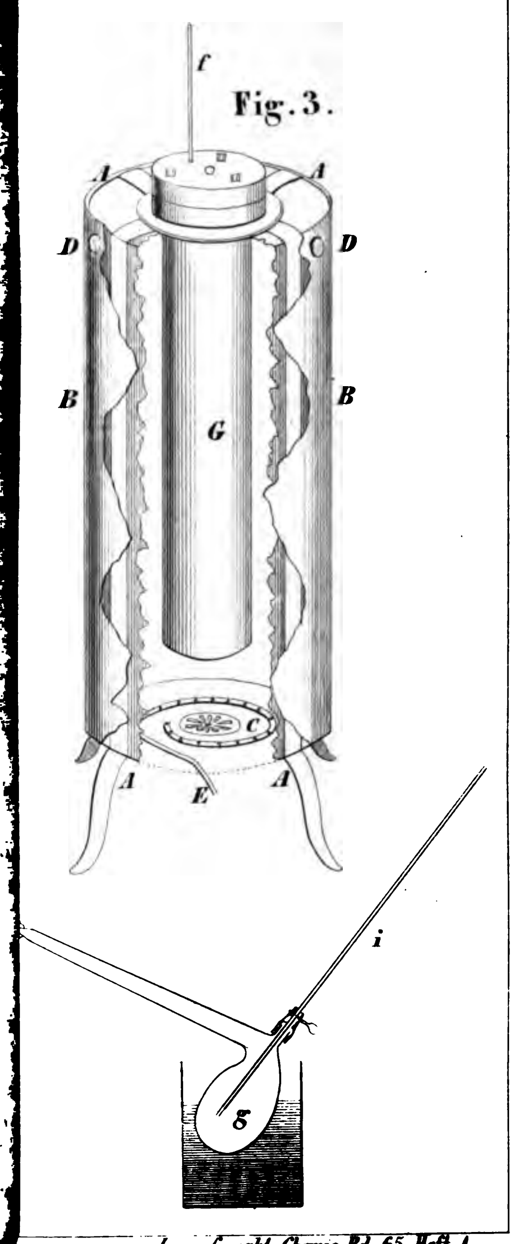
---

11) *Den Cyangehalt im kohlensauren Kali,*

lches durch Verpuffen von Weinstein mit Salpeter
stellt wird, hatte W. Engelhardt geläugnet, obwoh
wonnenes $\dot{K}\ddot{C}$ beim Besprengen mit Wasser sta
imoniakgeruch von sich gab. W. Wicke (Annalen
em. u. Pharm. XCIV, 43) hat daher den Versuch
holt, indem er 1 Th. Weinstein mit $^1/_2$ Th. Salp
puffte. Beim Uebergiessen des Produkts mit Salzsä
wickelte sich ein durchdringendes stechendes Gas, b
sziehen mit Weingeist wurden weisse Krystallblä
s der alkoholischen Lösung erhalten, die nichts als cy
ires Kali waren.

Dieses Resultat war zu vermuthen, da nach Wöh
rch Verpuffen von Blutlaugensalz mit Salpeter cy
ires Kali erhalten wird.




f
Fig. 3.
A
A
D
D
B
B
G
C
A
E
A
i
g



IX.

Ueber die chemischen Wirkungen der Elektricität, der Wärme und des Lichtes.

Von

C. F. Schönbein.

(A. d. Verhandlungen d. naturf. Gesellschaft in Basel vom Verf. mitgetheilt.)

Unter allen chemischen Erscheinungen scheinen mir am meisten Aufmerksamkeit diejenigen zu verdienen, welche durch rein physikalische Ursachen: durch die Elektricität, die Wärme und das Licht hervorgerufen werden.

Diese Agentien veranlassen bekanntlich manche Stoffe zur chemischen Verbindung oder Trennung, wie sie auch höchst auffallende Veränderungen der chemischen und physikalischen Eigenschaften einiger einfachen Körper verursachen (Allotropien).

Noch ist aber völlig unbekannt, wie sie diese Wirkungen hervorbringen; denn Alles, was hierüber bis jetzt gesagt worden, reicht nicht über die Grenzen des Hypothetischen hinaus.

So lange aber die angedeuteten, einfachern Erscheinungen für uns unerklärlich sind, dürfen wir nicht hoffen, zum Verständniss der verwickeltern chemischen Phänome zu gelangen, von welcher Art offenbar diejenigen sind, welche aus dem gleichzeitigen Zusammenwirken von Elektricität, Wärme, Licht und gewichtigen Materien entspringen.

Einen nicht ganz kleinen Theil der Schuld an dieser unserer Unwissenheit dürften einige Annahmen tragen, welche beinahe das Ansehen erwiesener Wahrheiten erlangt haben, und deshalb auch zur Erklärung aller möglichen chemischen Thatsachen benutzt werden.

Eine solche Annahme ist die Hypothese, welche das Bestehen unveränderlicher Körperatome voraussetzt und in der chemischen Verbindung nichts Anderes, als ein Zusammenfügen (juxtaposito) von Atomen verschiedenartiger Urstoffe, und in der chemischen Zersetzung ein blosses Auseinanderreissen dieser Atome sieht.

Gemäss den herrschenden Ansichten ist überhaupt das gesammte Erscheinungsgebiet der Chemie, wie dasselbe in den Phänomenen der Allotropie, Isomerie, Polymerie, Metamerie, Substitution, Synthese, Analyse u. s. w. vor uns liegt, nichts Anderes, als ein Verbindungs- oder Trennungsspiel der Atome gleichartiger oder verschiedener Elemente, bei welchem man die Natur der letzteren völlig unverändert bleiben lässt.

Es versteht sich von selbst, dass diejenigen, welche den Chemismus als eine Art von Mechanismus auffassen, nicht umhin können, auch die Einwirkung der Elektricität, der Wärme und des Lichtes auf die chemische Thätigkeit der Stoffe sich mechanisch vorzustellen, d. h. aus einer durch diese Agentien verursachten Annäherung oder Entfernung, Anziehung oder Abstossung gleichartiger oder heterogener Körperatome abzuleiten.

Und man kann nicht leugnen, dass eine solche mechanische Betrachtung der chemischen Erscheinungen unserer Einbildungskraft zusagt; denn Nichts leichter für sie, als die Vorstellung von kleinen Theilchen, ihrer Bewegung, Verbindung und Trennung.

Ob aber deshalb diesen Vorstellungen die Wirklichkeit entspreche, ob sie auch nur wahrscheinlich seien, ist eine andere Frage, in deren Erörterung wir jedoch nicht eintreten wollen; für jetzt genüge die Bemerkung, dass wir weit entfernt sind, den Chemismus für ein blosses Zusammen- Durcheinander- und Auseinanderschieben von Atomen anzusehen.

Was mit der vorliegenden Arbeit bezweckt werden soll, ist die Entwickelung und Begründung einiger Ansichten, welche ich schon längere Zeit über die nächste Ursache der durch die Elektricität, die Wärme und das Licht bewerkstelligten Zersetzungen und Verbindungen

hege und bereits auch da und dort angedeutet habe. Sie weichen, wie man sehen wird, von den herrschenden Vorstellungen sehr stark ab, ich hoffe jedoch, dass man ihnen deshalb nicht alle Beachtung versagen wird.

Zuerst sollen die Zersetzungen besprochen werden, welche die Elektricität, die Wärme und das Licht bewerkstelligt.

1. *Elektrolyse.* Unter diesem Worte verstehe ich jede chemische Zersetzung, welche durch elektrische Entladung erzielt wird.

Ehe von dieser Zersetzungsweise die Rede sein kann, muss ich vorher den chemischen Einfluss erörtern, den die Elektricität auf die einfachen Stoffe ausübt; denn eben auf diesen Einfluss, wie man später sehen wird, stützen sich auch meine Ansichten über die nächste Ursache der Elektrolyse.

Gemäss den Vorstellungen, welche man bis jetzt von den Elementarkörpern gehegt, hätte man nicht vermuthen sollen, dass die elektrische Entladung die chemischen Eigenschaften eines einfachen Stoffes irgendwie zu verändern im Stande wäre. Und doch haben die neuern Erfahrungen hievon das Gegentheil gelehrt, namentlich diejenigen, welche am Sauerstoff gemacht worden.

Wenn es irgend einen Körper giebt, welchen man für einfach zu halten geneigt sein möchte, so ist es sicherlich der Sauerstoff. Nun diese gasförmige Substanz, von der Hypothese des Tages für ein Haufwerk an und für sich unwandelbarer Atome einer gewissen Art angesehen, die man mit Wärmeatmosphären umgeben sein und dieserwegen sich gegenseitig abstossen lässt, welche chemische Veränderung soll in ihr durch elektrische Entladung herbeigeführt werden? Vor Kurzem noch hätte jeder Chemiker das Eintreten irgend welcher Veränderung für eine Unmöglichkeit erklärt.

Nichts destoweniger findet in der Wirklichkeit eine der ausserordentlichsten Eigenschaftsveränderungen statt, welche wir bis jetzt kennen gelernt haben und die einer Stoffsverwandlung sehr ähnlich sieht.

Der Sauerstoff, nachdem er den Einfluss der elektrischen Entladung erfahren, ist in eine Materie übergeführt mit Eigenschaften begabt, die er ursprünglich nicht besessen, in diejenige luftförmige Substanz nämlich, welche ich ihres Geruches halber Ozon oder ozonisirten Sauerstoff genannt habe.

Da ich vor einiger Zeit in einer eigenen Arbeit alle hauptsächlichen Unterschiede, welche zwischen dem gewöhnlichen und ozonisirten Sauerstoff bestehen, hervorgehoben habe, so will ich dieselben hier als bekannt voraussetzen und auf besagte Abhandlung verweisen.

Treten wir nun der Elektrolyse näher und besprechen wir zuerst diejenige des Wassers.

Dass der im Wasser enthaltene Sauerstoff in einem Zustande sich befindet, wesentlich verschieden von demjenigen, in welchem der freie ozonisirte Sauerstoff existirt, liegt am Tage; auch wird man gerne zugeben, dass kein Grund vorhanden sei, weshalb der Sauerstoff aus seiner Verbindung mit dem Wasserstoff heraustrete, so lange jener in dem ihm im Wasser zukommenden Zustande verharrt.

Würde aber der an Wasserstoff gebundene Sauerstoff mit dem freien gewöhnlichen Sauerstoff die Fähigkeit theilen, unter gegebenen Umständen seinen Zustand zu verändern und einen solchen anzunehmen, in welchem seine (des Sauerstoffes) Beziehungen zu dem mit ihm vergesellschafteten Wasserstoff ganz andere, als diejenigen wären, welche er in seinem vorangegangenen Zustande zu dem letztgenannten Elemente zeigte, so könnte das Wasser wohl nicht mehr Wasser, d. h. vermöchte der veränderte Sauerstoff nicht länger mit dem Wasserstoff verbunden bleiben. Es müsste eine solche Allotropie des Sauerstoffs zur nächsten Folge die Wasserzersetzung haben, ohne dass hierbei irgend eine Anziehung oder Abstossung stattzufinden brauchte.

Wie bereits bemerkt, ist der freie gewöhnliche Sauerstoff fähig, unter dem Einflusse der elektrischen Entladung eine auffallende Zustandsveränderung zu erleiden.

Sollte es nun nicht möglich sein, dass auch der an Wasserstoff gebundene Sauerstoff durch elektrische Entladung ozonisirt würde, und eben hierin die nächste Ursache der Wasserelektrolyse läge?

Wäre diese Annahme gegründet, so müsste der Sauerstoff im Augenblicke, wo er durch den voltaschen Strom, welcher nichts anderes als eine elektrische Entladung ist, aus dem Wasser abgeschieden wird, chemische Eigenschaften besitzen gleich denen, welche dem durch den elektrischen Funken ozonisirten Sauerstoff zukommen.

Es müsste somit der elektrolytische Sauerstoff in seinem Entbindungsmomente eine grosse Zahl mit ihm in Berührung gesetzter Materien schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydiren, mit welchen Materien unter sonst gleichen Umständen der gewöhnliche Sauerstoff sich nicht verbände.

Die Erfahrung lehrt, dass der elektrolytisch aus dem Wasser geschiedene Sauerstoff in der That alle diejenigen Oxydationswirkungen verursacht, welche der ozonisirte Sauerstoff hervorbringt. Letzterer zerstört bekanntlich die Indigolösung, bläut die frische Guajaktinctur, oxydirt mit Ausnahme des Platins und Goldes alle übrigen Metalle, scheidet aus den Manganoxydulsalzen Superoxyd aus u. s. w., und genau so verhält sich der elektrolytische Sauerstoff im Augenblicke seiner Ausscheidung.

Die Chemiker haben das grosse oxydirende Vermögen des elektrolytischen Sauerstoffes aus seinem *Statu nascenti* zu erklären gesucht, indem sie glauben, die Gasförmigkeit der Stoffe als einen physikalischen Umstand betrachten zu dürfen, welcher ihren sogenannten Affinitäten entgegen wirke. Dass es aber die Gasförmigkeit an und für sich selbst nicht ist, welche die chemische Indifferenz des gewöhnlichen Sauerstoffes bestimmt, sehen wir am ozonisirten Sauerstoff, welcher trotz seiner luftförmigen Beschaffenheit eben so kräftig oxydirt, als dies der elektrolytisch nascirende Sauerstoff zu thun vermag.

Wenn aber das ausserordentliche Oxydationsvermögen des ozonisirten Sauerstoffs von etwas Anderem als seinen Cohärenzverhältnissen abhängig ist, so muss es auch als

möglich erscheinen, dass die eminent oxydirenden Eigenschaften des elektrolytischen Sauerstoffes auf etwas Anderem als seinem nascirenden Zustande beruhen, nämlich auf einer unter elektrischem Einfluss erlittenen Allotropie oder Ozonisation.

In Bezug auf die vorliegende Frage ist die von mir zuerst beobachtete Thatsache höchst bemerkenswerth, dass nämlich das bei der Wasserelektrolyse sich entbindende Sauerstoffgas, wenn auch kleine, doch noch wahrnehmbare Mengen ozonisirten Sauerstoffs enthält, wie der Geruch und die ungewöhnlich oxydirenden Wirkungen jenes Sauerstoffgases zur Genüge zeigen.

Nach Herrn Baumert's Annahme ist zwar die diesem Sauerstoff beigemengte riechende und oxydirende Materie nicht reiner ozonisirter Sauerstoff, sondern ein Hydrat desselben, und zwar $HO + 2\overset{o}{O}$ (ich gebe dem ozonisirten Sauerstoff das Zeichen $\overset{o}{O}$, dem gewöhnlichen Sauerstoff das von O) oder allgemein HO_3; man sieht aber leicht ein, dass selbst im Falle der Richtigkeit dieser Annahme die Bedeutung der bezeichneten Thatsachen für die vorliegende Frage um Nichts vermindert würde. Wenn bei der Elektrolyse des Wassers $\overset{o}{O}$ inmitten dieser Flüssigkeit auftritt und $\overset{o}{O}$ mit Wasser eine chemische Verbindung eingehen kann, so hat die Erzeugung von $HO + 2\overset{o}{O}$ unter solchen Umständen nichts Ausserordentliches an sich und steht mit der Annahme, dass der Sauerstoff im ozonisirten Zustande bei der Wasserelektrolyse ausgeschieden werde, nicht nur nicht im Widerspruch, sondern im Einklang.

Das Thenard'sche Wasserstoffsuperoxyd darf jedenfalls als ein Hydrat des ozonisirten Sauerstoffs, nämlich als $HO + \overset{o}{O}$ angesehen werden, weil die chemischen Wirkungen desselben denen des reinen ozonisirten Sauerstoffs gleichen.

Die schöne, unlängst von Herrn Meidinger im Laboratorium des Herrn Buff in Giessen ausgeführte Arbeit hat überzeugend dargethan, dass bei der Wasserelektrolyse eine merkliche Menge $HO + \overset{o}{O}$ um die positive Elektrode

sich bildet, was ich und Andere schon längst aus der Thatsache vermutheten, dass immer bei der Elektrolyse des Wassers auf ein Volumen Sauerstoff etwas mehr als zwei Volumina Wasserstoff erhalten werden, und Wasser, welches mit der positiven Elektrode einige Zeit in Berührung gestanden, die Eigenschaft besitzt, den Jodkaliumkleister augenblicklich tief zu bläuen.

Es scheint mir daher auch diese Thatsache zu Gunsten der Annahme zu sprechen, dass der Sauerstoff im Augenblicke seiner elektrolytischen Entbindung im ozonisirten Zustande sich befinde, um so mehr, als gewöhnlicher Sauerstoff mit HO nicht zu Superoxyd sich verbinden lässt.

Es fragt sich aber, woher es komme, dass weitaus der grösste Theil des bei der Wasserelektrolyse auftretenden Sauerstoffs im gewöhnlichen Zustande, d. h. als O erhalten wird.

Vom Thenard'schen Wasserstoffsuperoxyd ist bekannt, dass es bei der Berührung mit einer Anzahl von Materien, namentlich mit Gold und Platin, in gewöhnliches Sauerstoffgas und Wasser zerfällt in Folge einer Einwirkung dieser Metalle, deren Natur uns noch gänzlich unbekannt ist.

Würde nun bei der Elektrolyse des Wassers auch aller an der positiven Elektrode ausgeschiedene ozonisirte Sauerstoff mit dem dort befindlichen HO zu $HO + \overset{o}{O}$ sich verbinden, so sieht man leicht ein, dass die Materie dieser Elektrode, falls sie Gold oder Platin wäre, sofort wieder allotropisirend auf das $\overset{o}{O}$ des Superoxydes einwirken, d. h. das letztere in HO und O zerfallen müsste.

Der kleinere Theil des um die positive Elektrode gebildeten $HO + \overset{o}{O}$ entgeht jedoch dieser Einwirkung des Metalles, weil derselbe im Augenblicke seiner Entstehung durch das angrenzende Wasser von der Elektrode entfernt und dadurch auch ihrem allotropisirenden Einflusse entzogen wird.

Aber wie Herr Meidinger gezeigt hat und wie sich dies von selbst versteht, lässt sich dieser Rest von Wasserstoffsuperoxyd durch Platin oder Gold von reiner Ober-

fläche in Wasser und gewöhnliches Sauerstoffgas zerlegen, ohne alle Mithülfe eines voltaschen Stromes. Da das auf diese Weise entwickelte Sauerstoffgas demjenigen völlig gleich ist, welches während der Elektrolyse erhalten wird, so sehe ich nicht ein, warum Letzteres nicht wie das Erstere durch den allotropisirenden Einfluss der Platin- oder Goldelectrode aus $HO + \overset{o}{O}$ sollte entbunden worden sein.

Einer solchen Annahme kann man um so weniger ausweichen, als es sonst schwer wäre, einzusehen, warum denn nur ein kleiner Theil des elektrolytisch ausgeschiedenen Sauerstoffes mit HO zu HO_2 sich verbände und der grössere frei würde.

Betrachten wir nun auch die Elektrolyse anderer zusammengesetzten Materien.

Es ist eine wohl bekannte Thatsache, dass unter den elektrolytischen Körpern eine grosse Zahl sauerstoffhaltiger Verbindungen sich befindet, und betrachtet man, wie ich es thue, die sogenannten Salzbildner: Chlor, Brom, Jod und Fluor, der älteren Theorie gemäss, als oxydirte Materien, so gehören alle eigentlichen Elektrolyten der Classe der Sauerstoffverbindungen an.

Dieser Umstand scheint mir von grosser Bedeutung zu sein und zu zeigen, dass der Sauerstoff bei der Elektrolyse im engern Sinne eine Hauptrolle spiele, d. h. die elektrolytische Zersetzung wesentlich bedinge.

Unter die einfachen oxyelektrolytischen Verbindungen gehören die Oxyde nach der Formel RO zusammengesetzt: HO, KO, NaO, PbO u. s. w., und wie es sich von selbst versteht, muss jede Theorie die Elektrolyse dieser Oxyde gerade so wie diejenige des Wassers erklären.

Wäre das Kali, Natron, Bleioxyd u. s. w. bei gewöhnlicher Temperatur schon flüssig, wie es das Wasser ist, so würden bei ihrer Elektrolyse ganz ähnliche secundäre Erscheinungen wie bei derjenigen des Wassers stattfinden: es bildeten sich an der positiven Elektrode die Superoxyde des Kaliums, Natriums, Bleies u. s. w., wie bei der Wasserelektrolyse HO_2.

Bei der verhältnissmässig hohen Temperatur aber, welche zur Schmelzung der genannten Oxyde erforderlich ist, können sich diese Superoxyde eben so wenig bilden, als HO_2 beim Siedepunkte des Wassers, weil unter diesen Umständen die Wärme das elektrolytisch ausgeschiedene $\overset{o}{O}$ in O überführt.

Ehe wir die Elektrolyse der zusammengesetztern Oxyelektrolyten in nähere Betrachtung ziehen können, müssen wir erst eine höchst merkwürdige Erscheinung erörtern, die Thatsache nämlich, dass bei der gewöhnlichen Elektrolyse die Bestandtheile des Elektrolyten nicht neben einander, sondern an getrennten Orten auftreten, was bekanntlich bei keiner andern chemischen Zersetzungsweise der Fall ist.

Dieses auffallende Phänomen hat daher auch, seit es zuerst wahrgenommen worden, immer die Verwunderung der Beobachter erregt und zu sehr verschiedenen, zum Theil höchst sonderbaren Erklärungsversuchen geführt, unter welchen der Grotthus-Faraday'sche noch als der genügendste gelten kann.

Diesem gemäss stellt man sich vor, dass z. B. bei der Elektrolyse von HO der Wasserstoff des unmittelbar an der positiven Elektrode liegenden Wsssertheilchens im Augenblicke seiner Zerlegung mit dem Sauerstoffe des nächsten, der negativen Elektrode zu gelegenen Wassertheilchens sich wieder zu Wasser verbinde, und der hierdurch frei gewordene Wasserstoff dieses Wassertheilchens mit dem Sauerstoff des benachbarten Wassertheilchens sich vergesellschafte und so die Wasserzersetzung und Wasserbildung sich fortsetze bis zu der negativen Elektrode hin, wo der Wasserstoff des dort liegenden Wassertheilchens frei werde.

Warum der Wasserstoff eines zwischen den Elektroden liegenden Wassertheilchens seinen Sauerstoff verlässt, um mit dem gleichbeschaffenen Sauerstoff des ihm unmittelbar benachbarten, der negativen Elektrode zu gelegenen Wassertheilchens sich zu verbinden, oder warum umgekehrt der Sauerstoff eines solchen Wassertheilchens von seinem

Wasserstoff sich entfernt, um mit dem gleichbeschaffenen Wasserstoff des nächsten, der positiven Elektrode zu liegenden Wassertheilchens wieder zu Wasser zusammenzutreten, darüber giebt uns, wie mir vorkommt, selbst die Faraday'sche Theorie keine genügende Auskunft: denn die Annahme, dass der voltasche Strom eine Kraftachse (*Axis of power*) sei, welche nach ihren entgegengesetzten Richtungen hin entgegengesetzte chemische Wirkungen hervorbringe, also nach der negativen Elektrode hin die Affinität die Wasserstoffes zum Sauerstoffe vermehre, nach der positiven Elektrode hin aber vermindere, dürfte eher ein umschreibender Ausdruck für die Thatsache als eine Erklärung der letztern sein.

Mir scheint es möglich, dass dieses Fortrücken oder Wandern des Wasserstoffes von der positiven gegen die negative Elektrode hin, oder die vorhin erwähnte abwechselnde, zwischen den Elektroden stattfindende Wasserzersetzung und Wasserbildung im Zusammenhange stehe mit einer Stromwirkung, welche mechanischer Art ist.

Bekanntlich können selbst die Theilchen fester Körper, z. B. der Kohle, des Platins u. s. w. vermittelst kräftiger voltascher Säulen vom positiven zum negativen Pole derselben getrieben werden, auf welcher Ueberführung der sogenannte voltasche Lichtbogen beruht.

Die Versuche Armstrong's und Anderer, vor allem aber die schöne Arbeit des Herrn Wiedemann, haben gezeigt, dass der voltasche Strom nicht nur elektrolysirt, sondern auch die elektrolytische Flüssigkeit von der positiven nach der negativen Elektrode hin, d. h. in seiner eigenen Richtung fortbewegt, und dass die übergeführten Mengen des Elektrolyten den Stromstärken proportional sind.

Die erwähnten Thatsachen lassen vermuthen, dass unter geeigneten Umständen allen Materien, welche sich auf der Bahn des Stromes befinden, diese Bewegung von der positiven nach der negativen Elektrode hin mitgetheilt werde, und deshalb dürfen wir vielleicht auch annehmen, dass dieselbe das Kation eines Elektrolyten bei seiner Elektrolyse erhalte.

Nehmen wir an: Durch die elektrische Entladung werde der Sauerstoff des an der positiven Elektrode liegenden Wassertheilchens ozonisirt und in Folge hievon dessen Verbindung mit dem Wasserstoff aufgehoben; und setzen wir ferner voraus: dieser Wasserstoff werde im Augenblicke seiner Abtrennung durch die besagte mechanische Stromwirkung gegen die negative Elektrode hin getrieben, so muss besagter Wasserstoff zunächst dem Sauerstoff des angrenzenden Wassertheilchens begegnen, insofern wir die Sauerstoffseiten aller zwischen den Elektroden liegenden Wassertheilchen der positiven Elektrode zu gerichtet uns denken müssen.

Dieser Sauerstoff aber, in Folge der von ihm erfahrenen Einwirkung der elektrischen Entladung muss meiner Hypothese gemäss, wie der Sauerstoff aller übrigen zwischen den Elektroden gelegenen Wassertheilchen, im ozonisirten Zustande sich befinden.

Warum, kann man hier mit Recht fragen, verbindet sich dieser ozonisirte Sauerstoff mit dem Wasserstoff des an der positiven Elektrode liegenden Wassertheilchens; warum verbindet sich überhaupt der ozonisirte Sauerstoff irgend eines zwischen den Elektroden liegenden Wassertheilchens mit dem Wasserstoff des der positiven Elektrode zu gelegenen Nachbartheilchens; warum wird nicht der Sauerstoff aller Wassertheilchen und damit auch deren Wasserstoff frei?

Man sieht leicht ein, dass eine genügende Antwort auf diese Frage einen wesentlichen Theil des Räthsels der Elektrolyse des Wassers lösen, namentlich aber die Erklärung der Zersetzung und Bildung des zwischen den Elektroden liegenden Wassers enthalten würde.

Zum Behufe der Beantwortung der gestellten Frage scheint mir vor allem die sonderbare Thatsache in Betracht gezogen werden zu müssen, dass ein und ebendasselbe Agens in vielen Fällen gleichzeitig entgegengesetzte Wirkungen hervorbringt. So z. B. vermag die elektrische Entladung zu gleicher Zeit O in $\overset{o}{O}$ und $\overset{o}{O}$ in O überzuführen. Es vermag der elektrische Funken Wasser in

seine Bestandtheile zu zerlegen und aus diesen zu bilden; salzsaures Gas in seine Bestandtheile zu zersetzen und aus Chlor und Wasserstoff zu erzeugen.

Dieses gleichzeitige Hervorbringen entgegengesetzter Wirkungen durch ein und dasselbe Agens ist nach meinem Dafürhalten deshalb eine so wichtige Thatsache, weil sie uns zeigt, dass die Bedingungen für das Stattfinden z. B. der Ozonisation und Desozonisation des Sauerstoffes, der Zersetzung und Bildung des Wassers u. s. w. sich so ähnlich sind, dass sie sich vollkommen gleichen und es daher auch nur von einem Haar abhängen, d. h. der kleinste Unterschied in den obwaltenden Umständen entscheiden muss, ob die eine oder die andere Wirkung, ob z. B. die Ozonisation oder Desozonisation, Wasserzersetzung oder Wasserbildung erfolgt.

Der Wichtigkeit der vorliegenden Frage halber muss ich hier noch an etwas Anderes erinnern, an die Thatsachen nämlich, durch welche ich schon zu wiederholten Malen zu zeigen gesucht habe, dass der gewöhnliche Sauerstoff als solcher unvermögend sei, mit irgend einem Körper eine chemische Verbindung einzugehen, dass jeder Oxydation die Ozonisation oder chemische Erregung des gewöhnlichen Sauerstoffes vorangehen müsse, und dass diese Zustandsveränderung bewerkstelligt werde entweder durch die oxydirbare Substanz selbst, wie dies z. B. durch den gewöhnlichen Phosphor bei seiner langsamen Verbrennung in verdünntem Sauerstoff oder atmosphärischer Luft geschieht; oder durch den allotropisirenden Einfluss eines dritten Körpers, welcher Fall z. B. bei der langsamen Verbrennung des Wasserstoffes in atmosphärischer Luft unter Beisein des Platins stattfindet; oder durch die Vermittlung des Lichts, der Wärme und der Elektricität, wie wir derartige Beispiele in allen Oxydationen haben, welche der gewöhnliche Sauerstoff unter dem Einflusse der eben genannten Agentien bewerkstelligt, z. B. in der Umwandlung des Schwefelbleies in Sulfat durch beleuchteten Sauerstoff, in der Oxydation vieler Elementarstoffe bei höherer Temperatur, in der Erzeugung der Salpetersäure aus Stickstoff und Sauerstoff durch den elektrischen Funken.

Die Annahme, dass der Oxydation eines Stoffes durch wöhnlichen Sauerstoff die Ozonisation des letztern vorgehen müsse, ist keineswegs eine so willkührliche, wie manchem Chemiker vielleicht erscheinen dürfte; denn wird, nach meinem Dafürhalten wenigstens, durch eine ihe von Thatsachen zu einem hohen Grad von Wahrheinlichkeit erhoben.

Eine dieser Thatsachen, und zwar nicht die unwichgste, ist die, dass bei der Berührung des Phosphors mit mosphärischer Luft oder gehörig verdünntem gewöhnhen Sauerstoffgas zwar ein grosser Theil des unter esen Umständen entstehenden $\overset{o}{O}$ sofort zur Oxydation ler langsamen Verbrennung des Phosphors verwendet ird, aber doch, wie meine Versuche gezeigt haben, ein ıderer, nicht ganz kleiner Theil dieses $\overset{o}{O}$ unverbunden leibt, worauf eben die Gewinnung des Ozons mittelst gewöhnlichen Phosphors und atmosphärischer Luft beruht.

Auch bei der Verbrennung des Knallgases entgehen ach meinen Beobachtungen und nach denen anderer Chemiker einige (durch feuchtes Jodkaliumstärkepapier nachwisbare) Spuren ozonisirten Sauerstoffes der Verbindung it Wasserstoff; eben so bei der Bildung von Salpeterure vermittelst elektrischer Funken, die man durch ein emenge von Stick- und gewöhnlichem Sauerstoffgas hlagen lässt, woher der sogenannte elektrische Geruch hrt, welcher immer bei den in atmosphärischer Luft attfindenden elektrischen Entladungen zum Vorschein mmt.

Meine Versuche haben ferner gezeigt, dass gewöhnher Sauerstoff in Berührung mit Camphenölen oder ether und unter den Einfluss des Lichtes gesetzt, erst onisirt wird, hierauf mit besagten Oelen u. s. w. als $\overset{o}{O}$ ch vergesellschaftet und dann erst die Oxydationen zu werkstelligen beginnt, in Folge deren sich Harze u. s. w. lden.

Durch den unter den erwähnten Umständen auftretenden und nachweisbaren ozonisirten Sauerstoff wird uns, wie ich glaube, die wesentlichste Bedingung der Oxydation

welche durch gewöhnlichen Sauerstoff bewerkstelligt wird, ziemlich klar enthüllt, d. h. gezeigt, dass jeder Oxydation durch ⊖ die Ozonisation dieses Körpers vorausgehen muss.

Ist aber diese Bedingung für die Oxydation eine unerlässliche und beruht die Elektrolyse des Wassers oder irgend eines andern Oxyelektrolyten auf einer Ueberführung von O in $\overset{o}{O}$, so muss man zu der auffallenden Annahme kommen, dass die Bedingungen für die Zersetzung und Bildung des Wassers u. s. w. wesentlich die gleichen sind.

Und in der That tritt die Gleichheit dieser Bedingungen für die Analyse und Synthese des Wassers nirgends augenfälliger auf, als gerade in der Elektrolyse dieser Verbindung; denn gewiss ist, dass die gleichzeitig erfolgende Zersetzung und Bildung des zwischen den Elektroden liegenden Wassers von einer und eben derselben Ursache, nämlich von dem voltaschen Strom oder der elektrischen Entladung bewerkstelligt wird.

Dass das Anion jedes Theilchens dieses Wassers in dem Augenblick, wo Sauerstoff an der positiven Elektrode auftritt, d. h. wo die Vereinigung des Wasserstoffs eines Wassertheilchens mit dem Sauerstoff des nächsten der negativen Elektrode zu gelegenen Wassertheilchens zu Wasser erfolgt, im ozonisirten Zustande sich befindet, zeigt man leicht durch die Unterbrechung der Stetigkeit des zwischen den Elektroden befindlichen Wassers vermittelst eines leitenden und schwierig oxydirbaren Körpers, z. B. des Platins.

An der der negativen Elektrode zugekehrten Seite des eingeschobenen Metalles wird Sauerstoff auftreten, weil dieser, durch das Platin verhindert, nicht mit dem Wasserstoff des nächsten der positiven Elektrode zu gelegenen Wassertheilchens sich verbinden kann; und da dieser Sauerstoff im Augenblicke seiner Entbindung die gleichen eminent oxydirenden Eigenschaften besitzt, welche dem an der positiven Elektrode auftretenden Sauerstoff zukommen, so dürfen wir auch den Schluss ziehen, dass beide Sauerstofftheile im gleichen, d. h. ozonisirten Zustande sich be-

iden. Was aber von diesen zwei Sauerstofftheilen gilt, lt auch vom Sauerstoff aller übrigen Wassertheilchen.

Wenn jetzt für gewiss zu erachten ist, dass der Sauerɔff aller zwischen den Elektroden liegenden Wassereilchen gleichzeitig in einem und demselben Zustande :h befindet, d. h. in dem Zustande, der diesen Elemenrstoff eben so geschickt macht, mit Wasserstoff sich zu ɪrbinden, als sich von letzterem Körper abzutrennen, so t dieser Zustand einem instabilen Gleichgewichte zu ver.eichen, welches durch den geringfügigsten Umstand geört werden kann.

Nehmen wir nun an: der Wasserstoff des der posiren Elektrode zunächst gelegenen Wassertheilchens werde a Augenblicke der Ozonisation des in besagtem Wasserɪeilchen enthaltenen Sauerstoffes vermöge der oben erähnten mechanischen Stromwirkung gegen die negative lektrode hingerückt, so ist es denkbar, dass dieser, auch :m Wasserstoff aller übrigen zwischen den Elektroden :genden Wassertheilchen gleichzeitig ertheilte Bewegungsɪstoss den vorhin erwähnten instabilen Gleichgewichtszuand des ozonisirten Sauerstoffes zu stören, d. h. die rischen den Elektroden gelegenen Wassertheilchen zu rlegen und wieder zu bilden vermöge.

Und mit diesem gleichzeitig erfolgenden Rücken des asserstoffes aller Wassertheilchen gegen die negative ektrode hin dürfte auch das in der gleichen Richtung ɪttfindende Weiterrücken der neugebildeten Wassertheilen in unmittelbarem Zusammenhange stehen, wie auch s von Herrn Wiedemann ermittelte Gesetz, welchem :mäss die Menge des der negativen Elektrode zugeführa Wassers eben so, wie die Menge des elektrolysirten assers selbst der Stromstärke proportional ist.

Nach den entwickelten Ansichten würde somit die geöhnliche Elektrolyse eines Oxyelektrolyten bestimmt ɜrden einerseits durch die Ozonisation seines Sauerɔffes, andererseits durch die Bewegung, welche der ozosirende Strom in seiner eigenen Richtung dem Kation s Elektrolyten ertheilt, und hätte man nicht nöthig anɪnehmen, dass der Strom auch dem Sauerstoff des

Elektrolyten eine Bewegung ertheile in einer Richtung, entgegengesetzt derjenigen, nach welcher das Kation getrieben wird.

Das Wandern des Sauerstoffes gegen die positive Elektrode hin würde demnach nur ein scheinbares oder relatives, d. h. ein Zurückbleiben sein, veranlasst durch das wirkliche Wandern des Kations gegen die negative Elektrode hin.

Die Frage, warum der Strom unter gegebenen Umständen Materien in seiner eigenen Richtung mit sich fortführe, weiss ich eben so wenig zu beantworten als den Grund anzugeben, weshalb die elektrische Entladung gleichzeitig ozonisire und desozonisire, bei der Wasserbildung $\overset{o}{O}$ in O übergeführt werde und bei der Wasserzersetzung das Umgekehrte geschehe. — Für jetzt handelt es sich vorerst mehr um die Ermittelung der thatsächlichen Bedingungen, unter welchen die Bildung und Zersetzung des Wassers und anderer Elektrolyten stattfindet, als um das Begreifen dieser Bedingungen selbst, d. h. der allotropischen Modificationen u. s. w., welche der Sauerssoff bei der Synthese und Analyse des Wassers u. s. w. erleidet. Wenden wir uns nun zur Elektrolyse der zusammengesetztern Elektrolyten.

Es ist bekannt, dass alle Sauerstoffsalze, insofern sie geschmolzen oder in Wasser gelöst sind, durch den voltaschen Strom zerlegt werden, gleichgültig, welches ihre stöchiometrische Zusammensetzung sei.

Manche Physiker betrachten diese Salze als Elektrolyten, in welchen die Basis das Kation, die Säure das Anion sei und nehmen deshalb an, dass der voltasche Strom wie das Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff, so die Salze in Säure und Basis zerlege.

Da nun bei der Elektrolyse eines in Wasser gelösten Sauerstoffsalzes an der positiven Elektrode neben der Säure auch noch Sauerstoff, an der negativen Elektrode neben der Basis Wasserstoff erscheint, so müssen diese Physiker annehmen, dass ausser dem Salze auch noch Wasser zersetzt werde. In dem Falle, wo an der nega-

iven Elektrode nicht die Basis, sondern deren metallisches Radikal und kein Wasserstoff auftritt, müssen die gleichen Physiker annehmen, dass das basische Kation des Salzes im Augenblicke seiner elektrolytischen Abtrennung durch das gleichzeitig abgeschiedene Kation des Wassers (Wasserstoff) reducirt werde und somit das auftretende Metall ein sekundärer Ausscheidling sei. Von dieser Annahme ist mit Recht behauptet worden, dass sie mit dem Gesetz der feststehenden elektrolytischen Action des Stromes im Widerspruche stehe.

Was nämlich diesen Punkt betrifft, so ist es Thatsache, dass derselbe Strom, welcher ein Aequivalent Wasser zersetzt, durch eine Lösung von Natronsulfat u. s. w. geleitet, ebenfalls ein Aequiv. Wasser, aber überdies auch noch ein Aequiv. Salz zerlegt.

In der Salzlösung würde also der Strom das Doppelte der Arbeit verrichten, welche er in dem blossen Wasser vollbringt, eine Annahme, die eben so unstatthaft erscheinen muss, als die Behauptung, dass eine und eben dieselbe Krafteinheit das eine Mal eine einfache, das andere Mal eine doppelte Wirkung hervorzubringen vermöge.

Der verstorbene englische Chemiker Daniell hat es bekanntlich versucht, den hervergehobenen Widerspruch zu beseitigen und die mit Sauerstoffsalzen erhaltenen elektrolytischen Ergebnisse mit dem vorhin erwähnten Gesetz in Einklang zu bringen.

Humphry Davy, um seine Ansicht über die chemische Natur der oxydirten Salzsäure der ältern Chemiker mit der Analogie in Uebereinstimmung zu setzen, welche so offenbar zwischen den Sauerstoff- und sogenannten Haloidsalzen besteht, hat sich genöthigt gesehen, eine ins Weite gehende Hypothese zu ersinnen, sowohl über die Constitution der Säuren, als über die Zusammensetzung der Sauerstoffsalze.

Alle Sauerstoffsäuren mussten Wasserstoffsäuren, alle Sauerstoffsalze Haloidsalze: Schwefelsäurehydrat Oxysulphionwasserstoffsäure, schwefelsaures Kali Oxysulphionkalium werden, wie das Muriumsäurehydrat und muriumsaure

Kali zur Chlorwasserstoffsäure und zum Chlorkalium gemacht wurden.

Die fruchtbare Einbildungskraft des britischen Chemikers schuf Hunderte zusammengesetzter Salzbildner, d. h. eben so viele, als es Säuren gab, und diese so verschiedenartigen Halogenia mussten zu dem Wasserstoff und den Metallen in demselben Verhältnisse stehen, in welches er sein Chlor zu diesen Körpern setzte. Um einige wenige hypothetische Stoffe aus der Chemie zu verbannen, stand der Urheber der Chlortheorie nicht an, Legionen Neuer in die Wissenschaft einzuführen.

Daniell nun hat sich bemüht, zu zeigen, dass die Elektrolyse der Sauerstoffsalze einen thatsächlichen Beweis für die Richtigkeit der Hypothesen seines berühmten Landsmannes liefere.

Daniell sagt: weil z. B. einfach schwefelsaures Natron nach der Davy'schen Salztheorie $= Na, SO_4$ und Na das Kation und SO_4 das Anion dieses Elektrolyten sei, so müsse der Strom gemäss dem erwähnten Gesetz auf ein Aequiv. Natrium an der negativen Elektrode ein Aequiv. Oxysulphion (SO_4) an der positiven Elektrode ausscheiden. Da aber das letztere nicht für sich bestehen könne, so nehme es im Momente seiner elektrolytischen Abscheidung ein Aequiv. Wasserstoff vom anwesenden Wasser auf, um HSO_4 zu bilden und mache dadurch ein Aequiv. Sauerstoff an der positiven Elektrode frei. Das an der negativen Elektrode ausgeschiedene Natrium zersetze ebenfalls Wasser und entbinde, indem es sich zu NaO oxydire, ein Aequiv. Wasserstoff.

Nach Daniell sind somit das Aequival. Sauerstoff an der positiven Elektrode und das Aequiv. Wasserstoff an der negativen Elektrode entbunden, gewöhnliche chemische Ausscheidlinge, und die an den Elektroden auftretende Säure und Basis ebenfalls sekundäre Erzeugnisse, so dass in diesem Falle von Elektrolyse gar keine wirklichen Jone zum Vorschein kämen und alle an den Elektroden auftretenden Materien einen abgeleiteten Ursprung hätten.

Nur bei der Elektrolyse derjenigen Sauerstoffsalze, die weniger leicht oxydirbares Metall, z. B. Blei, Kupfer u. s. w.

enthalten, kommt nach Daniell ein wirkliches Jon, nämlich das metallische Kation: Blei, Kupfer u. s. w. zum Vorschein, weil dasselbe das Wasser nicht zerlegen kann.

Es muss zugegeben werden, dass die Ergebnisse der Elektrolyse der Sauerstoffsalze mit der Davy'schen Salztheorie nicht im Widerspruch stehen, die Behauptung Daniell's aber, dass dieselben allein durch besagte Hypothese in Einklang mit dem Gesetz der feststehenden elektrolytischen Action des Stromes gebracht werden können, muss ich entschieden in Abrede stellen und ihnen deshalb auch die specifische Beweiskraft absprechen, welche der verstorbene Chemiker darin gesehen. Da ich aus schon anderwärts entwickelten Gründen die Chlorhypothese Davy's für unbegründet halte, so kann ich natürlich auch dessen Ansichten über die Constitution der Säuren, Salze u. s. w. nicht beipflichten und muss sonach die Elektrolyse der Sauerstoffsalze anders erklären, als dies Daniell gethan hat, so aber jedoch, dass meine Theorie mit dem erwähnten Gesetz nicht in Widerspruch treten darf; weil ich selbst der Meinung bin, dass jede Erklärungsweise, die demselben entgegenläuft, nicht die richtige sein kann.

Ich gehe einfach von der Annahme aus, dass wie in allen Sauerstoffsalzen, so auch z. B. im schwefelsauren Natron der Strom nur auf den Sauerstoff der Basis wirke und mit der Säure nichts zu thun habe, oder was das Gleiche sagen will, dass der elektrolysirende Einfluss des Stromes nur auf die Basis des Salzes, im gewählten Beispiel also auf das Natriumoxyd sich beschränke und somit bei der Elektrolyse des Natronsulfates das Natrium allein von der positiven gegen die negative Elektrode hin wandere.

Veranschaulichen wir das Gesagte durch folgendes Schema:

$$\begin{array}{ccccc} & A & B & C & \\ \overset{+}{E} & ONa & ONa & ONa & \overset{-}{E} \\ & SO_3 & SO_3 & SO_3 & \end{array}$$

Sind $\overset{+}{E}\overset{-}{E}$ die Elektroden, A, B, C drei in Wasser gelöste Theilchen einfach schwefelsauren Natrons, so wird

bei der Elektrolyse dieses Salzes das Na des A nach B, da Na des B nach C wandern, das Na des C an $\overset{-}{E}$ und das O des A an $\overset{+}{E}$ auftreten.

Wenn aber das O des A an $\overset{+}{E}$ ausgeschieden und das Na des gleichen A nach B gewandert ist, so wird nothwendiger Weise das SO_3 des A an $\overset{+}{E}$ ebenfalls frei geworden sein, ohne dass der Strom auf dieses SO_3 irgend einen Einfluss auszuüben brauchte.

Was das an der negativen Elektrode ausgeschiedene Na betrifft, so wird es dort Wasser zersetzen, Wasserstoff ausscheiden und zu Natron oxydirt werden müssen, und leicht sieht man auch ein, dass auf ein an der positiven Elektrode entwickeltes Aequiv. Sauerstoff dort ein Aequiv. Schwefelsäure und an der negativen Elektrode ein Aequiv. Natron und ein Aequiv. Wasserstoff auftreten, ohne dass man zur Erklärung dieser Thatsache der Annahme bedürfte, dass der Strom ein Aequiv. Natronsulfat und ein Aequiv. Wasser elektrolysirt hätte.

Dass bei der Elektrolyse eines Kupfer-, Bleisalzes u. s. w. auch nach meiner Theorie kein Wasserstoff, sondern nur metallisches Kupfer, Blei u. s. w. auftreten muss, ist überflüssig zu bemerken. Wenn nun, wie ich glaube, meine Erklärung dem mehrfach erwähnten Gesetz eben so gut genügt, als dies die Daniell'sche thut, und wenn jene die Annahme so vieler hypothetischen Salzbildner oder zusammengesetzter Anione überflüssig macht, deren Existenz von Daniell vorausgesetzt werden muss, so erachte ich dies als einen nicht ganz geringen Vorzug, den meine Theorie vor derjenigen des englischen Chemikers zum Voraus hat; denn man darf mit Recht fordern, dass in der Wissenschaft keine Verschwendung mit Erklärungsgründen und Hypothesen getrieben werde.

Wie schon bemerkt, lassen sich alle flüssigen Sauerstoffsalze elektrolysiren, welche stöchiometrische Zusammensetzung dieselben nur immer haben mögen. Ich bin daher sehr geneigt zu glauben, dass auch diese auffallende Thatsache dahin deutet, dass bei der Elektrolyse der

Sauerstoffsalze die Säuren derselben in keiner unmittelbaren Beziehung zum Strome stehen, d. h. nicht die Rolle des Anions spielen und nur die Basen elektrolysirt werden.

Da für mich die sogenannten Haloidverbindungen, gemäss den Lehren der ältern Chemie, sauerstoffhaltige Materien sind, so muss ich auch die Elektrolyse der Ersteren, wie diejenige der Letzteren erklären.

Die trockene Chlorwasserstoffsäure, das Chlorkalium u. s. w. sind Muriumsäurehydrat, muriumsaures Kali u. s. w., es wird bei der Elektrolyse des Erstern das Wasser, bei derjenigen des Andern das Kali zerlegt, und ist in beiden Fällen das an der positiven Elektrode auftretende Chlor oder Muriumsuperoxyd als sekundäres Erzeugniss zu betrachten, hervorgegangen aus der Vereinigung des dort ausgeschiedenen ozonisirten Sauerstoffes mit der daselbst ebenfalls frei gewordenen Muriumsäure.

Den im ersten Falle an der negativen Elektrode entwickelten Wasserstoff sehe ich als das Kation des elektrolysirten Wassers, das im zweiten Falle an der gleichen Elektrode auftretende Kali und Wasserstoffgas, ersteres als sekundäres Gebilde, das letztere als Ausscheidling an, entstanden durch Wasserzersetzung, welche das dort frei gewordene Kalium bewerkstelligt.

Vermag das Metall eines Haloidsalzes das Wasser nicht zu zersetzen, so scheidet sich jenes aus der wässrigen-Lösung im metallischen Zustande ab, wie dies z. B. bei der Elektrolyse des gelösten muriumsauren Kupferoxydes (Chlorkupfers) geschieht.

Es ist eine wohlbekannte Thatsache, dass auch vermittelst elektrischer Funken viele chemischen Verbindungen aufgehoben werden können, wobei der flüssige Zustand derselben nicht wie bei der gewöhnlichen Elektrolyse eine wesentliche Bedingung der Zersetzung ist, wie daraus erhellt, dass sich auf diesem Wege auch feste und luftige Körper zerlegen lassen.

Ziemlich allgemein wird angenommen, dass diese Art elektrischer Zersetzung ihrer nächsten Ursache nach von der gewöhnlichen Elektrolyse verschieden, d. h. nicht als unmittelbar durch Elektricität bewerkstelligt, sondern als

eine Wirkung der Wärme zu betrachten sei, welche, wie bei jeder, so auch bei derjenigen elektrischen Entladung, welche wir im Funken haben, zum Vorschein kommt.

Und es sind hauptsächlich zwei Gründe für diese Annahme geltend gemacht worden: Die Thatsache, dass manche zusammengesetzten Körper durch die Wärme gerade so wie durch den elektrischen Funken zerlegt werden, und der Umstand, dass bei der gewöhnlichen Elektrolyse die Bestandtheile der zerlegten Materie von einander getrennt auftreten, während sie bei der durch den Funken bewerkstelligten Zersetzung neben einander zum Vorschein kommen.

Es ist allerdings wahr, dass häufig die gleichen Körper, welche durch den elektrischen Funken zersetzt werden, sich auch durch Erhitzung zerlegen lassen; allein immer ist dies doch nicht der Fall. Wie heftig man z. B. salzsaures Gas auch erhitzen mag, nie wird dasselbe selbst nur spurenweise in Wasserstoff und Chlor, und eben so wenig die Kohlensäure in Sauerstoff und Kohlenoxydgas zerlegt werden, während der elektrische Funken beide Gase in der angegebenen Weise wenigstens theilweise zersetzt. Was die Zerlegung des Wassers mittelst glühender Platindrähte betrifft, wie sie Herr Grove bewerkstelligt hat, so lässt sich noch fragen, ob bei derselben ausser der Wärme nicht auch die Natur des Metalles eine Rolle spiele; denn meines Wissens ist das Wasser bis jetzt noch durch keinen andern glühenden Körper als durch Platin in Sauerstoff- und Wasserstoffgas zersetzt worden.

Wenn ich nun auch nicht in Abrede stellen will, dass in manchen Fällen die Funkenelektricität deshalb zerlegend wirke, weil sie Wärme erzeugt, so sehe ich doch nicht ein, warum diese Elektricität nicht auch unmittelbar chemische Zersetzungswirkungen soll hervorbringen können.

Alle Physiker nehmen mit gutem Grunde an, dass die gewöhnliche Elektrolyse eine unmittelbare Stromwirkung und die Wärme dabei nicht wesentlich betheiligt sei. Da nun der Strom nichts anderes, als ein elektrischer Entladungsact ist, wie der elektrische Funken, warum sollte denn durch diesen nicht eben so gut als durch jenen ein

zusammengesetzter Körper in seine Bestandtheile zerlegt werden können?

Ich bin deshalb auch geneigt, zu glauben, dass zwischen der durch den voltaschen Strom und dem elektrischen Funken bewerkstelligten chemischen Zersetzung einer zusammengesetzten Materie, z. B. des Wassers, kein wesentlicher Unterschied bestehe, mit Bezug nämlich auf die nächste Ursache beider Arten von Zersetzung.

Der Versuch ist meines Wissens zwar noch nicht angestellt worden, aber ich zweifle nicht daran, dass beim Durchschlagen elektrischer Funken durch vollkommen reinen Wasserdampf einiger Sauerstoff und Wasserstoff zum Vorschein kämen, gerade so, wie unter den gleichen Umständen aus salzsaurem Gas Chlor und Wasserstoff frei werden.

Dass flüssiges Wasser durch Funkenelektricität zerlegt wird, haben mehrere Physiker, und namentlich der genaue Wollaston dargethan, und wie wohl bekannt, treten in diesem Falle die Bestandtheile des Wassers neben einander auf, wodurch sich diese elektrische Zersetzung von der Wasserelektrolyse allerdings auffallend genug unterscheidet.

Der oben entwickelten Ansicht gemäss bin ich geneigt, zu vermuthen, dass auch die durch den elektrischen Funken bewerkstelligte Wasserzersetzung auf einer Allotropie beruhe, welche der Sauerstoff des Wassers unter dem Einflusse der elektrischen Entladung erleidet. Dieser Sauerstoff müsste also nach meiner Hypothese im Augenblicke seiner Abtrennung vom Wasserstoff im ozonisirten Zustande sich befinden, und ich zweifle nicht, dass feuchtes Jodkaliumstärkepapier, in Wasserdampf aufgehangen, der lebhaft elektrisirt worden wäre, sich bläuen würde.

Da aber, wie schon mehrfach erwähnt worden, der elektrische Funken den Sauerstoff eben so gut desozonisirt als ozonisirt, Wasser zerlegt und bildet, so ist es unmöglich, auch eine noch so kleine Menge Wasserdampfes durch ein wie lange nur immer dauerndes Funkenspiel vollständig in ozonisirten Sauerstoff und Wasserstoff zu zerlegen, und muss auch unter diesen Umständen, wie bei

der gewöhnlichen Elektrolyse, gleichzeitig Ozonisation und Desozonisation des Sauerstoffes, Wasserzersetzung und Wasserbildung stattfinden.

Vollkommen trockenes salzsaures Gas lässt sich erfahrungsgemäss ziemlich leicht, wenn auch nur theilweise in Chlor und Wasserstoff zerlegen.

Da für mich das Chlor Muriumsuperoxyd und das trockne salzsaure Gas Muriumsäurehydrat ist, so muss ich, wie bei der gewöhnlichen Elektrolyse der Salzsäure, annehmen, dass der Sauerstoff des Wassers dieses gasförmigen Säurehydrates, durch den elektrischen Funken ozonisirt, mit der ihres Wassers beraubten Muriumsäure zu dem sogenannten Chlor sich verbinde und der Wasserstoff des zerlegten Hydratwassers frei auftrete.

Was diesen Wasserstoff betrifft, so kann er aus leicht ersichtlichen physikalischen Gründen nicht, wie bei der gewöhnlichen Elektrolyse des Wassers oder der Salzsäure geschieht, wandern, sondern muss an der gleichen Stelle auftreten, wo er den mit ihm früher verbundenen Sauerstoff verlässt, oder, was dasselbe ist, da, wo das Chlor gebildet wird.

Dass auch beim Elektrisiren des salzsauren Gases letzteres sich zersetzt und wieder bildet, hat unstreitig denselben Grund, weshalb unter den gleichen Umständen das reine dampfförmige Wasser in seine Bestandtheile zerfällt und aus diesen wieder entsteht.

Versteht sich von selbst, dass ich mir die durch elektrische Funken bewirkte Zerlegung der gasförmigen Brom- und Jodwasserstoffsäure, des festen Jodkaliums u. s. w. wie die oben erwähnten Zersetzungen des Wassers und der Chlorwasserstoffsäure erkläre, d. h. von der Ozonisation des Sauerstoffes des in ihnen enthaltenen Wassers, Kalis u. s. w. ableite.

Bekanntlich werden durch den elektrischen Funken manche chemischen Verbindungen zerlegt, die weder vermittelst des voltaschen Stromes noch mit Hülfe der stärksten Hitze sich zersetzen lassen, wie z. B. die Kohlensäure, deren Gas, wie schon bemerkt, unter dem Einfluss elektrischer Funken in Sauerstoff- und Kohlenoxydgas zerfällt.

In Uebereinstimmung mit meiner Hypothese betrachte ich auch diese Zersetzung als einen Act der Ozonisation der Hälfte des in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoffs.

Der Grund, weshalb der voltasche Strom nicht wie der Funken auf diese Säure zerlegend einwirkt, dürfte zunächst in dem grossen Unterschied, welcher zwischen der Intensität beider Arten von elektrischer Entladung besteht, zu suchen sein, oder, um die Sache anders auszudrücken, in dem Umstande, dass bei Anwendung des Funkens während eines gegebenen Zeitmoments in einem Kohlensäuretheilchen grössere Mengen der entgegengesetzten Elektricitäten sich ausgleichen, als dies bei der Einwirkung der kräftigsten voltaschen Säule auf ein gleiches Säuretheilchen der Fall ist, was natürlich auch mit dem schlechten Leitungsvermögen von CO_2 zusammenhängt.

Es wird wohl kaum nöthig sein, zu sagen, dass ich meine Ansichten über die nächste Ursache der durch den elektrischen Funken bewerkstelligten Zersetzungen sauerstoffhaltiger Verbindungen auch auf die elektrischen Zerlegungen anderweitig zusammengesetzter Materien übertragen, d. h. diese Zersetzungen von der Allotropie eines oder des andern Bestandtheiles solcher nicht sauerstoffhaltigen Substanzen ableiten möchte.

Ausser dem Sauerstoff kennen wir bereits einige andere für Elemente gehaltene Stoffe, welche in verschiedenen allotropischen Zuständen existiren können, wie z. B. den Kohlenstoff, Schwefel, Selen, Phosphor. Diese Thatsachen geben der Vermuthung Raum, dass noch viele anderen, vielleicht alle einfachen Körper solcher verschiedenen Modificationen fähig sind. Es ist nun ein bemerkenswerther Umstand, dass die gasförmigen Verbindungen der oben genannten Materien mit Wasserstoff durch den elektrischen Funken unter Ausscheidung von Kohlenstoff, Phosphor u. s. w. zerlegt werden. Möglicher Weise könnten diese Zersetzungen darauf beruhen, dass die genannten Elemente aus ihrer Verbindung mit Wasserstoff sich ausscheiden in Folge einer Allotropie, welche in ihnen die elektrische Entladung verursacht entweder unmittelbar oder auf secundärem Wege, d. h. durch die hierbei er-

zeugte Wärme; denn nehmen wir an, dass Kohlenstoff, Phosphor u. s. w. nur in einem bestimmten allotropischen Zustande mit Wasserstoff verbunden sein könnten, so müssten die besagten Stoffe aus einer solchen Verbindung austreten, sobald durch irgend eine Ursache dieser bestimmte Zustand des Kohlenstoffes u. s. w. in einen andern übergeführt würde.

2. *Thermolyse.* Mit diesem Wort soll jede chemische Zersetzung bezeichnet sein, welche durch die Wärme bewerkstelligt wird.

Es ist gewiss eine bemerkenswerthe Thatsache, dass die grössere Zahl der unorganischen Verbindungen, welche unter dem Einflusse der Wärme zerlegt werden, sauerstoffhaltige Materien sind, wie z. B. die Oxyde der edlen Metalle, alle Superoxyde, die Säuren des Chlors, Broms, Jods, Stickstoffs, Mangans, Chroms u. s. w.

Die meisten dieser Verbindungen haben mit dem freien ozonisirten Sauerstoff die Eigenschaft gemein, die Guajaktinctur zu bläuen, Indigolösung zu zerstören und sonstige Oxydationswirkungen hervorzubringen, deren der gewöhnliche Sauerstoff unfähig ist.

Hieraus zu schliessen, wie ich dies gethan, dass der Sauerstoff, welcher diese Reactionen verursacht, im ozonisirten Zustande sich befinde, dürfte daher keine sehr gewagte Folgerung sein.

Wenn aber die Oxyde des Platins, Goldes, Silbers, Quecksilbers u. s. w. als Verbindungen dieser Metalle mit $\overset{\circ}{O}$ angesehen werden dürfen und es gestattet ist, die Superoxyde des Mangans, Bleies u. s. w. als Verbindungen zu betrachten, deren Sauerstoff theilweise im gewöhnlichen, theilweise im ozonisirten Zustande existirt, und wenn es Thatsache ist, dass das freie $\overset{\circ}{O}$ bei einer gewissen Temperatur in O übergeführt wird, so könnte möglicher Weise die nächste Ursache der Sauerstoffausscheidung, welche bei der Erhitzung der erwähnten Verbindungen stattfindet, in der Umwandlung des $\overset{\circ}{O}$ in O liegen.

Sind die Oxyde des Goldes, Platins u. s. w. wirklich $Au\overset{\circ}{O}_3$, $Pt\overset{\circ}{O}_2$ u. s. w., die Superoxyde des Mangans, Bleies

u. s. w. $MnO+\overset{o}{O}, PbO+\overset{o}{O}$ u. s. w., und können jene Metalle oder MnO, PbO mit gewöhnlichem Sauerstoff als solchem keine Verbindungen eingehen, so müsste die Ueberführung des $\overset{o}{O}$ der genannten Oxyde und Superoxyde in O, durch welche Mittel auch eine solche Zustandsveränderung herbeigeführt werden möchte, eine Zerlegung derselben in Gold, Platin und gewöhnlichen Sauerstoff, oder in Bleioxyd u. s. w. und O zur Folge haben.

Würde die Materie, welche mit dem ozonisirten Sauerstoff vergesellschaftet ist, auf diesen selbst keinen Einfluss ausüben bezüglich des Hitzegrades, bei welchem er in O übergeht, so müsste das gebundene wie das freie $\overset{o}{O}$ bei der gleichen Temperatur in O verwandelt werden. Ginge also das freie $\overset{o}{O}$ z. B. bei 250° in O über, so müssten unter der eben erwähnten Voraussetzung alle Materien, die $\overset{o}{O}$ enthalten, auch bei 250° gewöhnliches Sauerstoffgas entbinden lassen, also z. B. $Ag\overset{o}{O}, PbO+\overset{o}{O}$ u. s. w. bei dieser Temperatur in Ag und O oder in PbO und O zerfallen.

Eine solche Einflusslosigkeit dürfte schon *a priori* wenig wahrscheinlich sein; wenn aber diese Materien auf irgend eine Weise den Hitzegrad verändern, bei welchem das mit ihnen verbundene $\overset{o}{O}$ desozonisirt wird, d. h. wenn dieser Grad bald höher, bald niedriger liegt, als derjenige, bei welchem freies $\overset{o}{O}$ in O übergeht, so werden verschiedenartige $\overset{o}{O}$haltige Substanzen auch verschiedene Temperaturen bedürfen, um O aus sich entwickeln zu lassen, und in der That lehrt die Erfahrung, dass dem so sei.

Wird aber wirklich das mit verschiedenen Materien vergesellschaftete $\overset{o}{O}$ bei sehr verschiedenen Temperaturen in O übergeführt, so muss auch der Fall möglich sein, dass eine solche Desozonisation selbst bei den höchsten Hitzegraden, welche wir hervorbringen können, noch nicht stattfindet. Die Superoxyde des Muriums, Bromiums und Jodiums (Chlor, Brom und Jod) wie auch das Eisenoxyd ($2FeO+\overset{o}{O}$) können bekanntlich die heftigste Glühhitze aushalten, ohne sich zu zersetzen, ja selbst die Untersal-

petersäure ($NO_2 + \overset{o}{O}_2$) muss stark erhitzt werden, bevor sie O entwickelt.

Findet sich jedoch mit den drei erstgenannten Superoxyden ein Körper in Berührung, welcher eine starke Neigung hat, mit der niedrigsten Oxydationsstufe ihrer Radicale sich zu verbinden, so wird unter dem Einfluss der Wärme das $\overset{o}{O}$ jener Superoxyde in O verwandelt und entbunden. Muriumsuperoxyd und Wasser setzen sich bei höherer Temperatur in Muriumsäurehydrat und O, Muriumsuperoxyd und Kali in muriumsaures Kali und O um.

Wie aus Vorstehendem erhellt, geht also meine Ansicht dahin, dass die vollständige oder theilweise Thermolyse sauerstoffhaltiger Verbindungen auf einer durch die Wärme bewerkstelligten Desozonisation des in ihnen enthaltenen $\overset{o}{O}$ beruhe.

Es ist kaum nöthig, zu sagen, dass ich geneigt bin auch die Thermolyse nichtsauerstoffhaltiger Verbindungen z. B. derjenigen des Kohlenstoffs u. s. w. mit Wasserstoff von allotropischen Modificationen abzuleiten, die der eine oder andere Bestandtheil derselben unter dem Einfluss der Wärme erleidet.

Wählen wir als Beispiel das Terpentinöl. Es ist wenig wahrscheinlich, dass in dieser farblosen Flüssigkeit der Kohlenstoff so existirt, wie wir ihn in der Kohle haben. Faraday und andere Physiker haben dargethan, dass der durchsichtige farblose Kohlenstoff, wie er im Demant erscheint, bei starker Erhitzung schwarz und undurchsichtig d. h. allotropisirt wird, und somit ein Verhalten zeigt ganz ähnlich dem durchsichtigen und farblosen Phosphor, welcher mit Hülfe der Wärme sich ebenfalls in einen undurchsichtigen und dunkel gefärbten Körper überführen lässt. Befände sich nun der Kohlenstoff des Terpentinöls in einem demantartigen Zustande, wäre dieser Zustand eine wesentliche Bedingung seiner Verbindbarkeit mit Wasserstoff und vermöchte die Wärme, wie den farblosen freien so auch den ähnlich beschaffenen, an Wasserstoff gebundenen Kohlenstoff zu allotropisiren, so müsste dieser bei einem gehörigen Hitzegrade als schwarzer Kohlenstoff aus

schieden werden, was bekanntlich geschieht. Und mit
zug auf die Temperatur, bei welcher der gebundene
rblose Kohlenstoff in den gewöhnlichen schwarzen über-
ht, könnte die mit jenem vergesellschaftete Materie eben-
lls einen Einfluss ausüben, so dass der demantartige
ohlenstoff verschiedener Verbindungen auch bei ver-
hiedenen Temperaturen allotropisirt würde, also auch
i einer niedrigeren, als diejenige ist, bei welcher der
ie durchsichtige Kohlenstoff in undurchsichtigen sich
erwandelt.

Die merkwürdige Thatsache, dass alle organischen
erbindungen bei höherer Temperatur unter Kohlenaus-
cheidung sich zersetzen, dürfte vielleicht in Beziehung
tehen zu der Fähigkeit des Kohlenstoffes, in verschie-
enen allotropischen Zuständen zu existiren.

3. *Photolyse.* Unter Photolyse verstehen wir jede che-
ische Zersetzung, welche durch das Licht bewerkstelligt
ird.

Die Zahl der bis jetzt bekannt gewordenen reinen
otolysen ist eine sehr kleine, der gemischten aber, d. h.
lcher, welche durch die gemeinschaftliche Wirksamkeit
s Lichtes und gewichtiger Materien zu Stande gebracht
rden, eine merklich grössere.

Wie bei der Elektrolyse und Thermolyse muss auch
i der Photolyse wieder der Umstand hervorgehoben
rden, dass alle durch das Licht zersetzbaren Substanzen
der Classe der Sauerstoffverbindungen gehören, falls
r nämlich, der ältern Lehre der Chemie folgend, das
lor, Brom und Jod für oxydirte Substanzen ansehen.

Bei den Verbindungen, welche für alle Chemiker sauer-
offhaltige Materien sind und unter dem Einflusse des
chtes gewöhnlichen Sauerstoff entwickeln, sehen wir
ermals, dass sie ozonisirten Sauerstoff enthalten, wie z. B.
old-, Silber-, Quecksilberoxyd, Bleisuperoxyd u. s. w.

Mir vorbehaltend, später die Ergebnisse von Versuchen
itzutheilen, mit welchen ich eben beschäftigt bin in der
bsicht, die Wirkungen des Lichts auf alle Verbindungen,
e nach meiner Ansicht $\overset{o}{O}$ enthalten, zu ermitteln, will

ich einstweilen nur so viel sagen, dass aller Grund vorhanden ist, die Zahl derartiger, durch Licht zersetzbarer sauerstoffhaltiger Materien für grösser zu halten, als man sie bis jetzt genommen hat, und es mir sehr wahrscheinlich geworden, dass in der Regel das Licht aus derselben Verbindung O entwickelt, aus welcher die Wärme diese Materie frei macht. Es bedarf jedoch kaum ausdrücklicher Erwähnung, dass die durch Licht bewirkte Zersetzung viel langsamer, als die durch Wärme verursachte, vor sich geht.

Meine Ansicht über die nächste Ursache der reinen Photolyse ist, wie man sieht, ganz übereinstimmend mit derjenigen, nach welcher ich mir die Elektrolyse und Thermolyse erkläre. Ich nehme nämlich an, dass, wie die Elektricität und Wärme, so auch das Licht entgegengesetzte Wirkungen hervorzubringen vermöge: ozonisirende und desozonisirende, welche gedoppelte Wirksamkeit wir sogar bei gewichtigen Materien antreffen, wie z. B. am Gold, Platin, Silber und Quecksilber, welche Metalle das $\overset{o}{O}$ des $HO + \overset{o}{O}$ in O verwandeln, aber auch O bestimmen, Oxydationen ähnlich denen des $\overset{o}{O}$ zu veranlassen.

Wie wenig wir auch dermalen noch diese Doppelwirksamkeit eines und ebendesselben Agens begreifen, so dürfen wir, wie schon bemerkt, doch für sicher halten, dass dieselbe keine Zufälligkeit sei und beide Thätigkeiten in einem solchen innigen Zusammenhange stehen, dass die eine ohne die andere gar nicht vorhanden sein könnte.

Dass das Licht einen merklich starken Einfluss auf die chemische Thätigkeit des gewöhnlichen Sauerstoffs ausübt und diesen befähigt, Oxydationswirkungen hervorzubringen ähnlich denjenigen, welche das $\overset{o}{O}$ bewerkstelligt, ist jetzt bekannt genug. Mit Bezug auf chemisches Verhalten ist daher der beleuchtete Sauerstoff dem durch Elektricität ozonisirten ähnlich, wenn auch an Wirksamkeit untergeordnet.

Wenn aber das Licht eine solche Wirkung hervorbringt, so lässt sich aus den oben angeführten Gründen vermuthen, dass es unter gegebenen Umständen auch das

ntgegengesetzte bewerkstelligen, d. h. $\overset{o}{O}$ in O überführen
önne. Ob das freie $\overset{o}{O}$ durch blossen Lichteinfluss in O
rwandelt werde, darüber haben mir meine Versuche
ch keine vollkommen genügende Gewissheit gewährt;
nige Ergebnisse scheinen jedoch der Vermuthung Raum
geben, dass das Licht allerdings, wenn auch sehr
ngsam, diese Zustandsveränderung bewerkstellige.

Ich habe bereits erwähnt, dass z. B. das Gold- und
lberoxyd als $Au\overset{o}{O}_3$ und $Ag\overset{o}{O}$ angesehen werden dürften,
sofern sie eine Reihe Oxydationswirkungen verursachen
eich denen, welche das freie $\overset{o}{O}$ hervorbringt.

Da wir nun, wie oben bemerkt, kein Gold- oder Silber-
yd kennen, in welchem der Sauerstoff anders, als im
onisirten Zustande, existirt, so dürfen wir auch annehmen,
ss gewöhnlicher Sauerstoff als solcher mit diesen Me-
llen gar keine Verbindung eingehen kann und folglich
ese Oxyde zersetzt werden müssten, wenn das $\overset{o}{O}$ dersel-
n durch irgend eine Ursache in O übergeführt würde.

Besitzt nun auch das Licht wie die Wärme das Ver-
ögen, $\overset{o}{O}$ zu desozonisiren, so müssen besagte Oxyde
otolyten sein, d. h. unter dem Einflusse des Lichtes wie
ter demjenigen der Wärme in Metall und O zerfallen.
würde somit die Photolyse dieser Verbindungen wie
Thermolyse derselben oder die Elektrolyse des Wassers
f einer Zustandsveränderung des in ihnen enthaltenen
uerstoffs beruhen; nur wäre die in den beiden ersten
illen bewirkte Allotropie die entgegengesetzte von der-
nigen, welche in dem letztern Falle stattfände, da in
nen $\overset{o}{O}$ in O und in diesem O in $\overset{o}{O}$ übergeführt würde.

Wie bei der Elektrolyse häufig secundäre Erzeugnisse
itstehen in Folge der chemischen Einwirkung der aus-
schiedenen Jone auf die elektrolytische Materie selbst,
auch bisweilen bei der Photolyse.

Bei der Elektrolyse des Wassers, des muriumsauren
alis (Chlorkaliums) u. s. w. entsteht an der positiven
ektrode Wasserstoffsuperoxyd, Muriumsuperoxyd (Chlor)
s. w., bei der Photolyse des muriumsauren Silberoxydes

(Chlorsilbers) ebenfalls Muriumsuperoxyd; denn es wird unter diesen Umständen der aus dem Oxyd durch das Licht abgetrennte Sauerstoff nicht frei, sondern tritt mit der Muriumsäure, welche an das zersetzte Oxyd gebunden war, zu Chlor zusammen. — Von Photolysen gemischter Art, d. h. von solchen Zersetzungen, welche durch die gemeinschaftliche Wirksamkeit des Lichtes und einer gewichtigen Substanz bewerkstelligt werden, giebt es mehrere, und ein schlagendes Beispiel liefert uns das Verhalten des Muriumsuperoxydes zum Wasser. So lange beide Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur in der Dunkelheit sich befinden, wirken sie nicht auf einander ein, thun dies aber wohl unter Lichteinfluss, wobei O sich entbindet und Muriumsäurehydrat gebildet wird.

Nach meinem Dafürhalten bewirkt der desozonisirende Einfluss des Lichtes auf das $\overset{o}{O}$ des Muriumsuperoxydes in Verbindung mit der grossen Neigung des Wassers, mit Muriumsäure ein Hydrat zu bilden, die Umwandlung von $\overset{o}{O}$ in O, d. h. die Zersetzung des Muriumsuperoxydes.

Wenn ich in Vorstehendem versucht habe, es wahrscheinlich zu machen, dass die nächste Ursache der Elektrolyse, Thermolyse und Photolyse in allotropischen Modificationen liege, welche der eine oder andere Bestandtheil der zerlegten Verbindung unter dem Einflusse der Elektricität, Wärme und des Lichtes erleide, dass also eine elektrolytische, thermolytische und photolytische Verbindung diejenige sei, deren einer Bestandtheil wenigstens durch das eine oder das andere der genannten Agentien allotropisirt werden kann, so muss ich natürlich bei einer solchen Ansicht vermuthen, dass auch die Verbindungen von Elementarstoffen, welche durch die Vermittelung der Elektricität, der Wärme und des Lichtes zu Stande gebracht werden, auf Allotropien beruhen möchten und ich erlaube mir nun, diese Vermuthung etwas einlässlicher zu entwickeln.

1. *Elektrosynthese.* Darunter soll jede chemische Verbindung verstanden sein, welche unter dem Einflusse der

lektrischen Entladung zwischen einfachen Körpern geschlossen wird.

Vorerst sei bemerkt, dass in den meisten, wo nicht in llen Fällen von Elektrosynthesen der Sauerstoff der eine Bestandtheil ist, welcher in die Verbindung eingeht, ein Jmstand, der nach meinem Dafürkalten alle Beachtung rerdient. Wenn die Erfahrung lehrt, -dass kein einziger Elementarstoff fähig ist, mit gewöhnlichem Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur eine Verbindung einzugehen und usser Zweifel steht, dass der durch die elektrische Entldung ozonisirte Sauerstoff mit der Mehrzahl der einichen Körper, z. B. selbst mit Silber schon in der Kälte ich vereinigt, ja unter gegebenen Umständen sogar das hemisch indifferenteste aller Elemente, den Stickstoff, zu alpetersäure oxydirt, so scheint es mir so gut als gewiss u sein, dass die nächste Ursache der Oxydationen, welche er gewöhnliche Sauerstoff unter elektrischem Einflusse ewerkstelligt, in einer Ueberführung von O in $\overset{o}{O}$ liege.

In dieser Beziehung scheint mir der Cavendish'sche 'ersuch hinsichtlich der Salpetersäurebildung aus N und mittelst des elektrischen Funkens höchst lehrreich zu ein. —

Gewöhnliches Sauerstoff- und Stickgas, wie lange man ie auch bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur, selbst n Berührung mit den kräftigsten Salzbasen zusammen ein lässt, werden sich nie chemisch verbinden, während ler elektrische Funken dieselben bei Anwesenheit von Vasser oder einer alkalischen Basis zu Salpetersäure verinigt.

Es wäre nun möglich, dass die elektrische Entladung liese Wirkung hervorbrächte, indem sie sowohl auf N als O irgendwie verändernd einwirkte; es lässt sich aber, laube ich, genügend beweisen, dass die besagte Säurebildung einzig und allein durch den allotropisirenden Einluss bestimmt wird, welchen der Funken auf O ausübt, l. h. dadurch, dass mittelst des Funkens O in $\overset{o}{O}$ übergeführt wird.

Nach meinen Versuchen bildet sich ein Nitrat, z. B.

salpetersaurer Kalk, wenn ein Gemenge von $\overset{o}{O}$ und N mit einer alkalischen Lösung, z. B. mit Kalkwasser geschüttelt wird, wobei $\dot{O}$ verschwindet.

Diese Thatsache beweist, dass $\overset{o}{O}$ mit N ohne Mithülfe der Elektricität zu NO_5 zusammentreten kann und da der elektrische Funken O in $\dot{O}$ überführt, so reicht diese Einwirkung desselben auf O hin, um daraus die im Cavendish'schen Versuche stattfindende Salpetersäurebildung genügend zu erklären. Ich habe zu seiner Zeit gezeigt, dass die bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft sich bildende sogenannte phosphatische Säure nachweisbare Mengen von Salpetersäure enthalte, und da unter diesen Umständen ozonisirter Sauerstoff auftritt, so stehe ich nicht an, die Bildung dieser Salpetersäure der durch $\dot{O}$ bewerkstelligten Oxydation des atmosphärischen Stickstoffs zuzuschreiben. Die von Davy zuerst ermittelte Thatsache, dass sich bei der Elektrolyse von Wasser, welches einigen Stickstoff gelöst enthält, Salpetersäure an der positiven Elektrode bildet, ist, wie ich glaube, ein weiterer Beweis der Richtigkeit meiner Annahme, dass beim Zusammentreffen von $\overset{o}{O}$, N, HO oder einer kräftigen Salzbasis NO_5 entstehe.

Im Cavendish'schen Versuch ist es der elektrische Funken, bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft der vorletztgenannte Körper und bei dem Davy'schen Versuch der volta'sche Strom, welcher O in $\dot{O}$ überführt und damit mittelbar auch die Salpetersäurebildung bewerkstelligt.

Nach meinen Erfahrungen vermag der ozonisirte Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur mit den meisten metallischen Substanzen und so namentlich auch mit dem Arsen sich zu verbinden.

Lässt man auf dünne, mit Hülfe der Marsh'schen Methode auf Porzellan gebrachte Flecken dieses Metalles innerhalb der atmosphärischen Luft oder reinen Sauerstoffgases elektrische Funken schlagen, so verschwindet das Arsen ziemlich rasch unter Bildung von Arsensäure, wäh-

rend, wie wohl bekannt, diese Oxydation in nicht elektrisirtem Sauerstoffgas unterbleibt. Es waltet für mich daher kein Zweifel, dass auch diese Elektrosynthese zunächst dadurch bewerkstelligt wird, dass der elektrische Funken O in $\overset{o}{O}$ verwandelt.

Eben so erkläre ich mir alle die übrigen oxydirenden Wirkungen, welche der reine gewöhnliche Sauerstoff oder die atmosphärische Luft unter dem Einflusse elektrischer Funken hervorbringt: die Verwandlung des Bleies oder Bleioxyds in Superoxyd, die Ausscheidung von Jod aus Jodmetallen, die Ueberführung des gelben Blutlaugensalzes in das rothe u. s. w.

Was die vermittelst eines elektrischen Funkens bewerkstelligte Verbindung des Sauerstoffes mit dem Wasserstoffe betrifft, so wird dieselbe von den Chemikern nur als eine mittelbare Wirkung der Elektricität angesehen, d. h. als eine Thermosynthese betrachtet. Es mag dem so sein, allein möglicher Weise könnte diese Wasserbildung doch im Zusammenhang stehen mit der Ozonisation des Sauerstoffes, unmittelbar herbeigeführt durch die elektrische Entladung.

Jedenfalls scheint mir gewiss zu sein, dass die meisten Oxydationen, welche der gewöhnliche Sauerstoff unter elektrischem Einfluss verursacht, von der Ozonisation dieses Körpers zunächst bedingt werden.

2. *Thermosynthese.* Darunter soll jede chemische Verbindung verstanden sein, welche elementare Stoffe unter dem Einflusse der Wärme mit einander eingehen.

Dass die Wärme häufig chemische Verbindungen dadurch einleitet, dass jenes Agens die Cahäsion der Stoffe vermindert oder aufhebt, kann wohl nicht bezweifelt werden; eben so gewiss ist es aber auch, dass in einer grossen Anzahl von Fällen die Wärme noch auf eine andere Weise wirkt, da nämlich, wo die schon flüssigen oder luftigen Elemente noch erhitzt werden müssen, damit sie die Fähigkeit zur chemischen Verbindung erlangen. Wasserstoff und Sauerstoff, obgleich gasförmig, vereinigen sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu Wasser, eben so

wenig das Quecksilber und Schwefel von 110° zu Zinnober, obwohl der Schwefel bei dieser Temperatur am dünnflüssigsten erscheint. Die Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff erfolgt erst bei der Röthgluth und diejenige des Quecksilbers mit dem Schwefel bei einem Hitzegrade, wobei der letztgenannte Körper zäh ist.

Wie in den angeführten und noch vielen andern Fällen die chemische Verbindung durch die Wärme bestimmt wird, darüber wissen wir durchaus nichts. Gemäss der gewöhnlichen Annahme, nach welcher die Gasförmigkeit der Stoffe deren Affinität entgegen wirkt, sollte man erwarten, dass die Erhitzung die chemische Verbindung der Wasserelemente eher erschwere, als begünstige.

Bei der Dunkelheit, in welche die angedeutete Wirkungsweise der Wärme noch gehüllt ist, sei es mir gestattet, einige Ansichten über die nächste Ursache derjenigen Thermosynthesen zu äussern, welche in einer directen Oxydation bestehen.

Als Ausgangspunkt dieser Erörterung wähle ich den durch seine Oxydationsverhältnisse so höchst merkwürdigen Phosphor, weil ich geneigt bin, zu vermuthen, dass dessen Thermosynthese mit dem Sauerstoff das Vorbild der directen, mittelst Wärme bewerkstelligten Oxydation aller übrigen Stoffe sei.

Dieser Körper oxydirt sich nach meinen Beobachtungen bei gewöhnlicher Temperatur in stagnirendem Sauerstoff nicht im Mindesten, fängt aber an dies zu thun bei 24° und wie dies schon anderwärts angegeben worden, beginnt eben bei dieser Temperatur die Ozonisation des Sauerstoffes, welche immer lebhafter wird, je höher der Erwärmungsgrad geht, wie auch damit die Schnelligkeit der Oxydation des Phosphors wächst. Bei 60°, und je nach Umständen noch merklich unter dieser Temperatur tritt die rasche Verbrennung ein.

Wir können wohl kaum mehr daran zweifeln, dass die langsame Verbrennung des Phosphors in Sauerstoffgas von der Ozonisation des letztgenannten Körpers bedingt ist und diese Zustandsveränderung unter dem gedoppelten Einflusse des Phosphors selbst und der Wärme zu Stande

mmt, oder, was dasselbe besagen will, dass diese Ver-
ennung durch ozonisirten und nicht gewöhnlichen Sauer-
off bewerkstelligt wird.

Wenn nun bei 60° der Phosphor rasch in gewöhn-
hem Sauerstoffgas sich oxydirt, wenn die Erfahrung
hrt, dass jener Körper in reichlich mit ozonisirtem Sauer-
off beladenen Gasgemengen schon bei gewöhnlicher Tem-
ratur sich entflammen kann, und es Thatsache ist, dass
r Phosphor um so rascher O in $\overset{o}{O}$ überführt, je mehr
ch seine Temperatur derjenigen von 60° nähert, sollte
eraus nicht sehr wahrscheinlich werden, dass die bei
esem Wärmegrad erfolgende rasche Verbrennung des
osphors in gewöhnlichem Sauerstoffgas zunächst veran-
st werde in Folge der raschen Ozonisation, welche die-
s Gas unter dem gedoppelten Einfluss des Phosphors
d der Wärme erleidet, dass also der raschen Verbren-
ng dieses Körpers die Ozonisation vorausgehe, d. h. die
sche Oxydation des Phosphors eben so gut als die lang-
me durch ozonisirten Sauerstoff bewerkstelligt werde?

Nach meinen Untersuchungen ist der amorphe Phos-
or als solcher durchaus unfähig, bei irgend einer Tem-
ratur den gewöhnlichen Sauerstoff zu ozonisiren, be-
nntlich zeigt jene Substanz aber auch nicht die Erschei-
ng der langsamen Verbrennung und findet die rasche
ydation derselben keineswegs schon bei 60° statt, son-
rn tritt erst bei einer Temperatur ein, bei welcher sie
ihren gewöhnlichen Zustand übergeht, so dass also nie
r amorphe, sondern immer der gewöhnliche Phosphor
rbrennt.

Dieses so auffallende Verhalten des Schrötter'schen
hosphors scheint mir in Bezug auf die vorliegende Frage
on eigenthümlicher Bedeutung zu sein und ebenfalls zu
unsten der Annahme zu sprechen, dass die nächste Ur-
sache der Thermosynthese des Phosphors und Sauerstoffs
in einer gemeinschaftlich von jenem Körper und der
Wärme auf das gewöhnliche Sauerstoffgas hervorgebrachten
ozonisirenden Wirkung liege.

Zu den vielen chemischen Aehnlichkeiten, welche

zwischen Phosphor und Arsen bestehen, gehört auch die, dass letzterer Körper die Erscheinung der langsamen Verbrennung zeigt, freilich erst bei einer Temperatur, bei welcher dessen Verdampfung beginnt, nämlich bei 180 bis 200°, während die langsame Verbrennung des Phosphors schon bei einem viel niedrigern Wärmegrad eintritt.

Geht nun, wie wir glauben annehmen zu dürfen, der langsamen Verbrennung des letzterwähnten Körpers die Ozonisation des Sauerstoffes voraus und wird der Phosphor nur durch $\overset{o}{O}$ oxydirt, so scheint mir die Vermuthung nicht eine allzugewagte zu sein, dass auch die langsame Verbrennung des Arsens, welche derjenigen des Phosphors bis zur Verwechslung ähnlich ist, durch $\overset{o}{O}$ bewerkstelligt werde und somit die nächste Ursache der Thermosynthese des Arsens und Sauerstoffs ebenfalls in dem ozonisirenden Einflusse liege, den das Metall und die Wärme auf O ausübt.

Versteht sich von selbst, dass man sich auch die rasche Verbrennung des Arsens in gewöhnlichem Sauerstoffgas wie diejenige des Phosphors zu deuten hätte.

Wie wohl bekannt, besitzt der Dampf des gewöhnlichen Aethers die Eigenschaft, bei einer Temperatur von 140° die langsame Verbrennung zu erleiden und meine Versuche haben dargethan, dass auch hierbei O in $\overset{o}{O}$ übergeführt wird, wie aus den eminent oxydirenden Wirkungen erhellt, welche der in langsamer Verbrennung begriffene Aetherdampf hervorbringt. Feuchtes Jodkaliumstärkepapier wird darin augenblicklich, wie in ozonisirtem Sauerstoffgas, aufs Tiefste gebläut, Schwefelblei rasch zu Sulfat oxydirt, mit Indigo gefärbte Leinwand gebleicht, durch schweflige Säure gebleichte Blumen wieder gefärbt u. s. w. Und wie ich des ferneren gezeigt, finden sich noch merkliche Mengen ozonisirten Sauerstoffs in den Erzeugnissen der langsamen Verbrennung des Aethers vor. Ja selbst schon bei gewöhnlicher Temperatur übt der Aether einen, wenn auch schwachen, doch noch merklichen ozonisirenden [Einfl]uss auf O aus, was von mir anderwärts mitgetheilt [worde]n.

Es ist mir daher wahrscheinlich, dass die langsame Verbrennung des Aethers gerade so, wie diejenige des Phosphors zu Stande komme.

Stibmethyl, Stibäthyl, Kakodyl und ähnliche Verbindungen entflammen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in gewöhnlichem Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft, zeigen also, um die gewöhnliche Sprache der Chemiker zu reden, einen noch viel höhern Grad von Oxydirbarkeit, als der Phosphor selbst; meine mit Herrn Löwig angestellten Versuche haben aber auch dargethan, dass Stibmethyl u. s. w. O in Ö überführen, wie dies die Thatsache beweist, dass die Indigolösung mit grosser Energie zerstört wird, wenn man sie mit Stibmethyl u. s. w. und gewöhnlichem Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft zusammenschüttelt. Die genannten Verbindungen verhalten sich daher in dieser Beziehung gerade so wie der gewöhnliche Phosphor, von welchem meine Versuche gezeigt haben, dass er die Indigolösung beim Schütteln mit gewöhnlichem Sauerstoff oder atmosphärischer Luft rasch zerstört und dies in Folge des von ihm auf O ausgeübten ozonisirenden Einflusses thut. Stibmethyl, Stibäthyl u. s. w. unterscheiden sich vom Phosphor nur dadurch, dass die Wirksamkeit der erstern diejenige des letztern noch übertrifft.

Die angeführten Thatsachen machen mich deshalb geneigt, zu vermuthen, dass die nächste Ursache der ausserordentlichen Oxydirbarkeit des Stibmethyls, Kakodyls u. s. w. in dem ausgezeichneten Ozonisationsvermögen liege, welches diese Materien schon bei gewöhnlicher Temperatur besitzen.

Es wäre nach meinem Dafürhalten sehr interessant, das Verhalten zu ermitteln, welches die eben erwähnten Substanzen bei möglichst niedern Temperaturgraden gegen das gewöhnliche Sauerstoffgas zeigen; denn es ist nicht unwahrscheinlich, dass dieselben z. B. schon bei 60—80° unter Null die Erscheinung der langsamen Verbrennung und der damit zusammenhängenden Ozonisation des Sauer-

stoffes in ähnlicher Weise verursachen, wie dies der Phosphor erst bei 24° über Null thut.

Die Thatsache, dass bei der raschen Verbrennung des Wasserstoffs in gewöhnlichem Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft deutliche Spuren ozonisirten Sauerstoffgases sich nachweisen lassen, deutet, wie ich glaube, darauf hin, dass der Sauerstoff unmittelbar vor seiner Verbindung mit Wasserstoff im ozonisirten Zustande sich befindet. Lässt man z. B. Wasserstoffgas in atmosphärischer Luft so verbrennen, dass eine mehrere Zoll lange Flamme entsteht und führt man durch die äusserste Spitze derselben einen stark mit Wasser benetzten (zum Behufe des Schutzes vor Verbrennung) Streifen Jodkaliumstärkepapier, so wird letzteres stark blau gefärbt und ich habe früher schon nachgewiesen, dass darin bei angemessener Versuchsweise noch andere dem ozonisirten Sauerstoff zukommende Oxydationswirkungen hervorgebracht werden, wie z. B. die Umwandlung des gelben Blutlaugensalzes in das rothe, die Zerstörung der Indigotinctur u. s. w.

Wenn es aber auch nur von einer einzigen oxydirbaren Materie mit Sicherheit sich erweisen liesse, dass sie im Verein mit der Wärme ozonisirend auf den gewöhnlichen Sauerstoff einwirkte und dadurch ihre Oxydation eingeleitet würde, was nach meiner Meinung vom Phosphor behauptet werden kann, so gäbe diese Thatsache der Vermuthung Raum, dass auch noch anderen, vielleicht allen oxydirbaren Substanzen dieses Vermögen zukomme und bei jeder sogenannten directen, unter dem Eiuflusse der Wärme bewerkstelligten Oxydation das Gleiche geschähe, was bei derjenigen des Phosphors stattfindet.

3. *Photosynthese.* Darunter verstehe ich chemische Verbindungen, welche durch den Einfluss des Lichtes bewirkt werden.

Mir ist keine einzige directe Verbindung von Elementarstoffen bekannt, die durch die Vermittelung des Lichtes zu Stande gebracht würde; denn die Photosynthese des Wasserstoffs und Chlors kann ich, bei meiner Ansicht über die Natur des letzterwähnten Körpers, nicht für einen solchen Fall ansehen.

Ob unter dem Einflusse des Lichtes die leicht oxydir-
·en metallischen Stoffe sich in Sauerstoffgas allmählich
ɾdiren, ist meines Wissens noch nicht näher untersucht
rden. Was das Arsen betrifft, so sah ich dünne, mit
lfe der Marsh'schen Methode auf Porcellanscherben an-
›rachte Flecken dieses Metalles in stark beleuchtetem
ıerstoff nach und nach verschwinden, während ich nicht
nerken konnte, dass unter sonst gleichen Umständen
›r im Dunkeln gehaltene Flecken derselben Art eine
ıliche Veränderung erlitten hätten. Ich möchte jedoch
ı dieser vereinzelten Thatsache noch keine bestimmte
lgerung ziehen. Anders verhalten sich viele zusammen-
setzten Materien oxydirbarer Natur, wie z. B. manche
hwefelverbindungen HS, SO_2, SPb, S_3As, Camphenöle,
ther, Indigoblau, Guajak u. s. w.

Bekannt ist, dass Schwefelwasserstoff- und Sauerstoff-
s im Sonnenlichte rascher als in der Dunkelheit in
hwefel und Wasser sich umsetzen. Aehnlich verhalten
:h Gemenge von Selen-, Arsen- und Antimonwasserstoff
it Sauerstoffgas.

Vor einigen Jahren habe ich gezeigt, dass mit Schwe-
lblei oder Schwefelarsen gefärbtes Papier, dem Sonnen-
:ht und Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft ausge-
tzt, sich ziemlich rasch bleicht, wobei das Schwefelblei
ı Sulfat, das Schwefelarsen zu arseniger Säure und
:hwefelsäure oxydirt wird. Wässrige schweflichte Säure
ı Berührung mit gewöhnlichem Sauerstoffgas oxydirt
ch im Sonnenlichte etwas rascher zu Schwefelsäure, als
e dies in der Dunkelheit thut. Durch Indigolösung ge-
läutes Wasser mit beleuchtetem Sauerstoffgas geschüttelt,
ird allmählich gebleicht, was auf einer Oxydation des
ıdigoblaues zu Isatin beruht, während unter sonst gleichen
Imständen in der Dunkelheit eine solche Wirkung nicht
ervorgebracht wird, wenigstens nicht in bemerklichem
rade. Frisch bereitete und stark verdünnte Guajaktinctur
n starkem Sonnenlicht mit gewöhnlichem Sauerstoffgas
geschüttelt, bläut sich merklich, was in der Dunkelheit
nicht geschieht.

Meine Versuche haben ferner dargethan, dass unter dem Einflusse des Lichtes die Camphenöle, Aether u. s. w ungleich schneller Sauerstoff aufnehmen, als dies in der Dunkelheit erfolgt, dass der aufgenommene Sauerstoff ozonisirt und anfänglich als solcher im Terpentinöl u. s. w. vorhanden ist, wie aus der Thatsache erhellt, dass er auf andere oxydirbaren Materien, selbst auf Silber z. B. übergetragen werden kann.

Die erwähnten Oxydationswirkungen gleichen vollkommen denen, welche der freie ozonisirte Sauerstoff auch bei vollkommenster Abwesenheit des Lichtes hervorbringt und unterscheiden sich von letztern nur durch die grössere Langsamkeit, mit der sie bewerkstelligt werden.

Diese Thatsachen beweisen, dass das Licht auf das gewöhnliche Sauerstoffgas chemisch erregend, d. h. ähnlich einwirkt, wie dies die Elektricität und die Wärme thut, und geben der Vermuthung Raum, dass der wirklichen Oxydation der vorher erwähnten Materien die Ozonisation des gewöhnlichen Sauerstoffgases vorausgehe.

Diese Vermuthung scheint mir durch das so merkwürdige Vermögen der Camphenöle und des Aethers, unter dem Einflusse des Lichtes eine merklich grosse Menge Sauerstoffes in sich anhäufen zu lassen und demselben die oxydirenden Eigenschaften des freien ozonisirten Sauerstoffes zu ertheilen, zur Gewissheit erhoben zu werden. In der Dunkelheit findet nach meinen Versuchen die Aufnahme und die damit so innig zusammenhängende Ozonisation des Sauerstoffes höchst langsam statt; eine solche erfolgt jedoch, was zu beweisen scheint, dass das Terpentinöl, Aether u. s. w. wie der Phosphor auch in der Dunkelheit einen ozonisirenden Einfluss auf gewöhnliches Sauerstoffgas ausüben; kommt zu diesem Einfluss noch derjenige des Lichtes, so tritt besagte Wirkung ungleich schneller ein. Hieraus dürfte wahrscheinlich werden, dass letztere das Produkt zweier Factoren ist, des Terpentinöles u. s. w. selbst und des Lichtes in ähnlicher Weise, in der die oxydirbaren Materien im Verein mit der Wärme den gewöhnlichen Sauerstoff zu ozonisiren vermögen, wie wir

dies weiter oben bei der Besprechung der Thermosynthese des Phosphors und Sauerstoffs zu zeigen gesucht haben.

Dieser Ansicht gemäss würde also das Terpentinöl u. s. w. und das Licht erst eine Ozonisation des Sauerstoffes veranlassen und erfolgten die eigentlichen Oxydationswirkungen erst nach stattgefundener Zustandsveränderung dieses Elements.

Bei grosser Kälte und starker Beleuchtung habe ich Terpentinöl so stark ozonisirt, dass das darin angehäufte $\overset{o}{O}$ im Stande war, $2^1/_4$ Mal so viel Indigolösung zu zerstören, als dies ein gleiches Gewicht des besten käuflichen Chlorkalkes zu thun vermochte. Liess ich ein so beschaffenes Oel abgeschlossen von der atmosphärischen Luft sechs Wochen lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so hatte es schon die Hälfte seiner indigozerstörenden Kraft, d. h. seines ozonisirten Sauerstoffes verloren, welcher letztere offenbar zur Bildung von Colophonium, Ameisensäure u. s. w. verwendet wurde. Versteht sich von selbst, dass bei erhöhter Temperatur die Bleichkraft des ozonisirten Oeles viel rascher abnahm. — Die Bläuung der frischen Guajaktinktur beruht, wie ich dies anderwärts darzuthun versucht habe, auf der Verbindung des ozonisirten Sauerstoffes mit dem Harz, einer Verbindung, derjenigen ähnlich, welche das Jod mit der Stärke eingeht. Die Richtigkeit dieser Annahme erhellt aus der einfachen Thatsache, dass die frische Guajaklösung durch ozonisirten Sauerstoff gebläut, durch alle Substanzen, welche letzteren aufnehmen, wieder entfärbt werden kann.

Der Sauerstoff befindet sich somit im blauen Harze ganz in dem gleichen Zustand, worin dieser Elementarkörper im ozonisirten Terpentinöl, Aether u. s. w. existirt. Und wie das mit diesen Flüssigkeiten vergesellschaftete $\overset{o}{O}$ nach und nach auf deren constituirende Bestandtheile oxydirend einwirkt und die Zusammensetzung derselben verändert, so auch der an das Guajak gebundene ozonisirte Sauerstoff auf das Harz, woher es kommt, dass die durch $\overset{o}{O}$ gebläute Guajaktinctur von selbst sich wieder entfärbt und durch hinreichend oft wiederholte Ozonisa-

tionen das Vermögen einbüsst, sich weiter bläuen zu lassen.

Da gewöhnliches Sauerstoffgas in der Dunkelheit die Guajaktinctur nicht färbt, diese Wirkung aber im kräftigen Sonnenlichte hervorbringt (freilich nur in einem schwachen Grade), so dürfen wir wohl schliessen, dass unter den letzterwähnten Umständen O in $\overset{o}{O}$ übergeführt werde und dieses $\overset{o}{O}$ als solches erst eine lockere Verbindung mit dem Harze eingehe, dann aber sofort beginne, eigentliche Oxydationswirkungen auf das Guajak hervorzubringen.

Ich kann nicht umhin, hier noch die Thatsache in Erinnerung zu bringen, dass eine grosse Zahl oxydirbarer Materien unorganischer und organischer Art unter dem Einflusse des Lichtes in einem ziemlich ausgezeichneten Grade das Vermögen erlangen, den gewöhnlichen Sauerstoff zu einer oxydirenden Wirksamkeit zu bestimmen, ähnlich derjenigen, welche dem ozonisirten Sauerstoff zukommt.

Wie schon erwähnt, vermag zwar das beleuchtete Sauerstoffgas schon für sich allein das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau zu Isatin zu oxydiren, fügt man aber dem Sauerstoff schweflichte Säure zu, so bringt er nach meinen Versuchen ungleich rascher diese oxydirende Wirkung auf den Farbstoff hervor, woraus erhellt, dass das Licht im Verein mit SO_2 einen stark erregenden oder ozonisirenden Einfluss auf O ausübt und eben dieser Einfluss die nächste Ursache der erwähnten Oxydation des Indigos ist. Wie die schweflichte Säure, verhalten sich deren lösliche Salze, wie auch viele organische Materien, z. B. Terpentinöl, Aether, Weinsäure u. s. w.

Die angeführten Thatsachen machen mich daher geneigt zu vermuthen, dass die nächste Ursache der unter dem Einflusse des Lichtes mit Hülfe des gewöhnlichen Sauerstoffes bewerkstelligten Oxydationen in einer allotropischen Modification dieses O liege.

Aus der voranstehenden Arbeit erhellt überhaupt, dass ich den nächsten Grund der Elektrolyse, Thermolyse, Photolyse, Elektrosynthese, Thermosynthese und Photosynthese

der Fähigkeit der Elementarkörper und namentlich des
uerstoffes suche, unter dem Einfluss der Elektricität, der
ärme und des Lichtes allotropisirt zu werden. Ich bin
loch weit entfernt, die dargelegten Ansichten für etwas
ideres anzusehen, als für Das, was sie sind, für einen
rsuch nämlich, bekannte Erscheinungsgebiete unter
ien neuen Gesichtspunkt zu stellen.

Welchen Werth nun auch diese meine Arheit haben
ag, das Verdienst der Eigenthümlichkeit wenigstens
rfte ihr nicht abzusprechen sein; und eine neue Betrach-
ngsweise bekannter Thatsachen nützt der Wissenschaft
ufig mehr, als sie ihr schadet, weil sie zu weiteren
rschungen dessen anzuregen pflegt, was man genau zu
nnen glaubt.

Hat der in diesem Aufsatz entwickelte Hauptgedanke
ir einigen Grund, d. h. beruhen gewisse chemische Ver-
ndungen und Trennungen zunächst auf allotropischen
odificationen der dabei betheiligten Elementarstoffe, so
t er, denke ich, des Aussprechens werth gewesen und
eht man leicht ein, dass manche jetzt herrschenden Vor-
ellungen über chemische Affinität u. s. w. dadurch eine
esentliche Veränderung erleiden müssten.

X.

Ueber das Verhalten von schwächeren Säuren zum chromsauren Kali.

Von

E. Schweizer.

Vermischt man Behufs der Darstellung von einfach
chromsaurem Kali die Lösungen gleicher Atome doppelt
chromsauren und einfach kohlensauren Kalis, so entwickelt
sich bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig Kohlensäure
und die Flüssigkeit bleibt röthlichgelb gefärbt; erst beim

Erhitzen bis zum Kochen entweicht sämmtliche Kohlensäure und tritt die rein gelbe Farbe des neutralen chromsauren Kalis hervor. — Offenbar bildet sich hier zuerst doppelt kohlensaures Kali, welches durch doppelt chromsaures in der Kälte nicht zerlegt wird.

Diese Erscheinung brachte mich auf die Vermuthung, die Kohlensäure möchte im Stande sein, dem einfach chromsauren Kali unter Bildung von doppelt chromsaurem Kali die Hälfte des Kalis zu entziehen. In der That, leitet man in eine verdünnte Lösung von KO, CrO_3 einen Strom von Kohlensäuregas, so färbt sich die Flüssigkeit orange und enthält nach einiger Zeit so viel Kohlensäure, dass bei Zusatz von Schwefelsäure ein starkes Aufbrausen entsteht. Die Zersetzung tritt um so entschiedener hervor, je niedriger die Temperatur der Lösung ist. Lässt man durch eine nahezu auf 0° abgekühlte gesättigte Auflösung von neutralem chromsauren Kali einen Strom von kohlensaurem Gas streichen, so scheidet sich in kurzer Zeit eine beträchtliche Menge von doppelt chromsaurem Kali in blätterförmigen Krystallen aus und die davon getrennte Flüssigkeit enthält neben dem letztern Salze viel kohlensaures Kali.

Da eine Lösung von KO, CrO_3 durch doppelt kohlensaures Kali selbst bei 0° nicht verändert wird, so ist anzunehmen, dass sich bei der Zersetzung des KO, CrO_3 durch Kohlensäure, auch bei bedeutendem Ueberschuss des letztern, doppelt kohlensaures Kali bilden kann.

Dieses Verhalten der Kohlensäure zum chromsauren Kali veranlasste mich, auch dasjenige anderer Säuren, die zu den schwächern gezählt werden, im gleichen Sinne zu prüfen. Ich war hierbei jedoch auf diejenigen Säuren beschränkt, welche durch das doppelt chromsaure Kali keine oder doch nur eine unbedeutende Veränderung erleiden.

Borsäure ist nicht im Stande, KO, CrO_3 in $KO, 2CrO_3$ zu verwandeln; im Gegentheil, wenn man eine Lösung von Borax mit $KO, 2CrO_3$ versetzt, wird Borsäure ausgeschieden. Ganz gleich, wie die Borsäure, verhält sich die *Kieselsäure*.

Dass *Essigsäure* KO, CrO_3 sehr leicht in $KO, 2CrO_3$ überhrt ist eine allbekannte Thatsache, welche ihre Anwenmg bei der Fabrikation des doppelt chromsauren Kalis is dem Chromeisenstein findet. — Vermischt man Lömgen von KO, CrO_3 und essigsaurem Kali mit einander,) treten keine Veränderungen ein; dampft man aber inn die Flüssigkeit ein, so entweichen Essigsäuredämpfe nd es bleibt neutrales chromsaures Kali zurück — also In Fall von reciproker Affinität. Aus der Essigsäurereihc erhalten sich *Ameisensäure*, *Buttersäure*, *Valeriansäure* ähnch wie Essigsäure. Hingegen zeigen höhere Glieder der kuppe das umgekehrte Verhältniss. Versetzt man eine ösung von $KO, 2CrO_3$ mit einer Lösung von *neutralem* *arinsauren Kali*, so wird *Stearinsäure* ausgeschieden und is Ganze gesteht zu einer hellgelben gallertartigen asse.

Auffallend ist das Verhalten der *Benzoësäure*. Bringt in mit einer Lösung von KO, CrO_3 Benzoësäure zusamen, so löst sich letztere in reichlicher Menge auf und nn die Lösung hinreichend concentrirt war, scheidet h in der Kälte viel $KO, 2CrO_3$ aus. Verdunstet man e rothe Flüssigkeit, welche nun $KO, 2CrO_3$ und benzoëures Kali enthält, zur Trockniss, so findet reciproke rwandtschaftsäusserung statt: im Rückstand ist wieder O, CrO_3 und Benzoësäurehydrat enthalten. Indessen, wenn $O, 2CrO_3$ und KO, BzO_3 blos zu gleichen Atomen in der ösung enthalten waren, so ist die Rückbildung nach dem erdunsten keine vollständige; letzteres ist nur dann der ill, wenn das benzoësäure Kali im Ueberschuss zugegen ar. Bringt man den Rückstand mit ganz wenig Wasser usammen, so löst sich KO, CrO_3 auf und es scheidet sich enzoësäurehydrat aus; fügt man aber mehr Wasser hinzu, o löst sich sämmtliche Benzoësäure unter Bildung von $KO, 2CrO_3$ wieder.

Benzoësaures Natron wurde durch doppelt chromsaures Kali auch dann nicht zersetzt, als ich die vereinigten Lösungen beider Salze zur vollständigen Trockniss abdampfte.

Aehnlich der Benzoësäure verhält sich die *Spiroylsäur* hingegen übt die mit der Benzoësäure isomere *spiroyl* Säure keine Wirkung auf KO, CrO_3 aus.

Harnsäure wird aus einer Lösung von einfach har saurem Kali durch doppelt chromsaures Kali ausg schieden.

Während auf der einen Seite die stärksten Säur nur im concentrirtesten Zustande im Stande sind, d chromsauren Salzen die Basis vollständig zu entzieh und die Chromsäure auszuscheiden, vermögen selbst schwache Säuren wie die Kohlensäure und Benzoësäu schon das einfach chromsaure Kali in doppelt chromsau Kali zu verwandeln. Dieses Verhalten rührt zunächst v der grossen Neigung der Chromsäure her, mit den A kalien saure Salze zu bilden. — Die Constitution dies doppelt chromsauren Alkalien kann jedoch nicht die näm liche sein, wie die der gewöhnlichen sauren Salze. S enthalten kein basisches Wasser und können deshal nicht als Verbindungen dritter Ordnung betrachtet we den. In dem doppelt chromsauren Kali ist die Affinit des Kalis auf die beiden Atome Chromsäure gleichmäss vertheilt; letztere wirken vereint im gleichen Sinne u ihre Affinitätsgrösse verhält sich zu der von 1 At. Chro säure gewissermassen wie diejenige zweier verschieden Säuren, von welchen die eine einmal stärker saure Eige schaften besitzt als die andere. — Daher die Schwieri keit, die Chromsäure vollständig aus ihren Salzen abz scheiden, aber anch die Leichtigkeit, mit welcher ihn durch andere, sogar sehr schwache Säuren die Hälfte d Basis entzogen werden kann.

XI.

Schwefelsaure Doppelsalze der Magnesiagruppe und ihre Verbindung unter einander.

Die Verbindungen schwefelsaurer Doppelsalze der Magnesiagruppe, von denen **Bette** (Ann. d. Pharm. XIV, pag. 278) angab, sie enthielten trotz der gleichen Krystallform mit den einfachen Salzen 13 Atome Wasser, hat H. **Vohl** (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, pag. 57) nochmals dargestellt und den Widerspruch zwischen Krystallform und Wassergehalt gelöst. Die fraglichen Salze enthalten nämlich nicht 13, sondern 12 Atome Wasser, wie schon **Berzelius** vermuthete.

Die Methode der Darstellung dieser Salze war Zusammengiessen ihrer wässrigen Lösungen und Ueberlassen der freiwilligen Verdunstung.

Schwefelsaures Kobaltoxydul-Kupferoxyd-Ammoniak, $2N\dot{H}_4\dddot{S} + \dot{C}u\dddot{S} + \dot{C}o\dddot{S} + 12\dot{H} = (N\dot{H}_4\dddot{S} + \dot{C}u\dddot{S} + 6\dot{H}) + (N\dot{H}_4\dddot{S} + \dot{C}o\dddot{S} + 6\dot{H})$ ist violettroth, leicht in kochendem Wasser löslich, verliert bei 200° alles Wasser und färbt sich dabei blau. In wässriger Lösung scheidet sich bei längerem Kochen ein schwerlösliches Salz aus. Die beim Erhitzen dunkelblauviolett gewordene Lösung wird beim Erkalten wieder wie früher gefärbt.

Schwefelsaures Kobaltoxydul-Kupferoxyd-Kali, $(\dot{K}\dddot{S} + \dot{C}o\dddot{S} + 6\dot{H}) + (\dot{K}\dddot{S} + \dot{C}u\dddot{S} + 6\dot{H})$ schmilzt unter der Rothgluth und ohne Zersetzung zu einer dunkelblauen, beim Erstarren violett werdenden Masse.

Schwefelsaures Nickeloxydul-Kupferoxyd-Ammoniak, $(N\dot{H}_4\dddot{S} + \dot{N}i\dddot{S} + 6\dot{H}) + (N\dot{H}_4\dddot{S} + \dot{C}u\dddot{S} + 6\dot{H})$ ist blaugrün.

Schwefelsaures Nickeloxydul-Kupferoxyd-Kali, $(\dot{K}\dddot{S} + \dot{N}i\dddot{S} + 6\dot{H}) + (\dot{K}\dddot{S} + \dot{C}u\dddot{S} + 6\dot{H})$, dem vorigen ganz gleich.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Manganoxydul-Ammoniak, $(N\dot{H}_4\dddot{S} + \dot{C}u\dddot{S} + 6\dot{H}) + (N\dot{H}_4\dddot{S} + \dot{M}n\dddot{S} + 6\dot{H})$ bildet lichtblaue rhom-

bische Prismen und Tafeln, die bei **160—170°** ihr sämmtliches Wasser verlieren.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Manganoxydul-Kali $(\dot{K}\dddot{S}+\dot{C}u\dddot{S}+6\dot{H})+(\dot{K}\dddot{S}+\dot{M}n\dddot{S}+6\dot{H})$ ist dem vorigen an Gestalt und Farbe gleich.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Magnesia-Ammoniak $(N\dot{H}_4\dddot{S}+\dot{C}u\dddot{S}+6\dot{H})+(N\dot{H}_4\dddot{S}+\dot{M}g\dddot{S}+6\dot{H})$ und

Schwefelsaures Kupferoxyd-Magnesia-Kali $(\dot{K}\dddot{S}+\dot{C}u\dddot{S}+6\dot{H})+(\dot{K}\dddot{S}+\dot{M}g\dddot{S}+6\dot{H})$ bilden schöne lichtblaue schiefe rhombische Prismen.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Eisenoxydul-Ammoniak und
„ „ „ *Kali* bilden hellblaue schiefe rhombische Prismen, die an der Luft allmählich grün und zuletzt gelb werden. Eben so zersetzt sich die Lösung derselben in Wasser. Ihre Zusammensetzung ist $(N\dot{H}_4\dddot{S}+\dot{C}u\dddot{S}+6\dot{H})+(N\dot{H}_4\dddot{S}+\dot{F}e\dddot{S}+6\dot{H})$ und $(\dot{K}\dddot{S}+\dot{C}u\dddot{S}+6\dot{H})+(\dot{K}\dddot{S}+\dot{F}e\dddot{S}+6\dot{H})$.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Zinnoxyd-Ammoniak und
„ „ „ *Kali*, schöne lichtblaue Tafeln und Prismen. Zusammensetzung entsprechend allen frühern.

Schwefelsaures Kobalt-Nickeloxydul-Ammoniak und — -*Kali* krystallisiren in grossen schmutzig grünlich grauen Tafeln. Zusammensetzung wie vorher.

Schwefelsaures Kobalt-Manganoxydul-Ammoniak und — -*Kali* sind rosenrothe Säulen und Tafeln von einer den vorigen gleichen Zusammensetzung.

Schwefelsaures Kobaltoxydul-Magnesia-Ammoniak und — -*Kali* bilden grosse rosenrothe schiefe Prismen, die bei **160** bis **180°** C. ihr Wasser verlieren und hellblau werden.

Schwefelsaures Kobalt-Eisenoxydul-Ammoniak und — -*Kali* sind rein rosenroth, zerfallen an der Luft zu gelblich braunem Pulver.

Schwefelsaures Kobaltoxydul-Zinkoxyd-Ammoniak und — -*Kali* bilden rosenrothe Prismen, die bei **180°** ihr Wasser verlieren und blau werden.

Schwefelsaures Nickel-Manganoxydul-Ammoniak und — -*Kali* lden smaragdgrüne Krystalle, die bei 180° ihr Wasser rlieren.

Schwefelsaures Nickeloxydul-Magnesia-Ammoniak und — -*Kali* m beiden vorigen durchaus in Gestalt und Ansehen ich.

Schwefelsaures Nickel-Eisenoxydul-Ammoniak und — -*Kali*, sserlich den vorigen gleich.

Schwefelsaures Nickeloxydul-Zinkoxyd-Ammoniak und — -*Kali*, höne smaragdgrüne schiefe Prismen, die bei 180° ihr asser verlieren.

Schwefelsaures Manganoxydul - Magnesia - Ammoniak und -*Kali*, farblose oder schwachrothe Tafeln.

Schwefelsaures Manganoxydul - Eisenoxydul - Ammoniak und -*Kali*, fast farblose Tafeln und Prismen, oxydiren sich f der Luft höher und zerfallen zu einem gelben Pulver.

Schwefelsaures Manganoxydul - Zinkoxyd - Ammoniak und -*Kali* bilden grosse wasserhelle Krystalle.

Schwefelsaures Eisenoxydul-Magnesia-Ammoniak und — -*Kali*, nliche schief rhombische Tafeln, die sich an der Luft lb färben.

Schwefelsaures Eisenoxydul-Zinkoxyd-Ammoniak und — -*Kali* lden grosse grünliche schief rhombische Krystalle, die der Luft gelb werden.

Schwefelsaures Magnesia-Zinkoxyd-Ammoniak und — -*Kali* hen aus wie die einfachen Doppelsalze dieser Basen.

Analoge Doppelverbindungen bietet auch die Classe r Alaune dar. Mischt man in Lösung 1 At. Thonerde-li- und 1 At. Chromoxyd-Kali-Alaun und lässt freiwillig rdunsten, so bilden sich dunkelamethystfarbene Oktaëder $(\dot{K}\dddot{S}+\bar{\bar{A}}l\dddot{S}_3+24\dot{H})+(\dot{K}\dddot{S}+\bar{\bar{C}}r\dddot{S}_3+24\dot{H})$. Analog verhalten ch die Ammoniak-Alaune. Beim Kochen zerfallen aber eide Verbindungen.

Mischt man mit einem der oben erwähnten doppelten oppelsalze ein einfaches Doppelsalz derselben Gruppe mit emselben Alkali, so entstehen noch complicirtere Verbin-ungen, Tripel-Doppelsalze. So erhält man z. B. aus 1 At.

schwefelsaurem Kupferoxyd-Zinkoxyd-Kali und 1 At. sch
felsaurem Magnesia-Kali schöne hellblaue schiefe Prism
die bei 150° C. ihr Wasser verlieren, unter der Rothg
schmelzen und aus $3\dot{K}\dddot{S}+\dot{Z}n\dddot{S}+\dot{M}g\dddot{S}+\dot{C}u\dddot{S}+18\dot{H}$ beste
Durch Auflösen der Bestandtheile in den relativen Atom
zahlen und freiwilliges Verdunstenlassen erhält man
Tripel-Doppelsalz $3\dot{K}\dddot{S}+\dot{C}u\dddot{S}+\dot{M}n\dddot{S}+\dot{M}g\dddot{S}+18\dot{H}$ in
blauen Krystallen. Aehnliche Verbindungen mit 72
Wasser bildet die Classe der Alaune.

Zwei doppelte Doppelsalze im Verhältniss ihrer A
gewichte zusammengemischt und freiwilliger Verduns
überlassen, gaben ein Salz der zusammengemengten
standtheile mit 24 Atomen Wasser, welche der Verfa
doppelt gepaarte Doppelsalze nennt. So erhält man
$4\dot{K}\dddot{S}+\dot{C}u\dddot{S}+\dot{C}o\dddot{S}+\dot{Z}n\dddot{S}+\dot{M}g\dddot{S}+24\dot{H}$ in rosenrothen Ta

Die einfachen schwefelsauren Salze der Magn
gruppe liefern auch gepaarte Doppelsalze mit 14 Ato
Wasser, z. B. $\dot{F}e\dddot{S}+\dot{M}g\dddot{S}+14\dot{H}$ bildet schöne meerg
Krystalle.

Aus 1 At. Kupfervitriol und 1 At. Bittersalz e
man bei freiwilligem Verdunsten himmelblaue Kryst
$\dot{C}u\dddot{S}+\dot{M}g\dddot{S}+14\dot{H}$, die leicht verwittern. Analoge Ve
dungen mit 14 At. Wasser erhält man auch durch
andern schwefelsauren Metalloxyde der Magnesiagrupp

Mischt man diese letztern Salze mit schwefelsau
Kali oder Ammoniak zusammen, so erhält man Tripels
mit 12 Atomen Wasser, indem dafür 2 At. schwefelsa
Alkali eingetreten sind.

Folgendes ist die Uebersicht der Verbindungen
der Magnesiagruppe:

1. Einfach schwefelsaures Salz: $\dot{M}g\dddot{S}+7\dot{H}$.
2. Einfaches Doppelsalz: $\dot{M}g\dddot{S}+\dot{K}\dddot{S}+6\dot{H}$.
3. Einfach gepaartes Salz: $\dot{M}g\dddot{S}+\dot{F}e\dddot{S}+14\dot{H}$.
4. Gepaartes Doppelsalz: $\dot{M}g\dddot{S}+\dot{F}e\dddot{S}+2\dot{K}\dddot{S}+12\dot{H}$
5. Tripeldoppelsalz: $\dot{M}g\dddot{S}+\dot{F}e\dddot{S}+\dot{Z}n\dddot{S}+3\dot{K}\dddot{S}+18$
6. Doppelt gepaartes Doppelsalz: $\dot{M}g\dddot{S}+\dot{F}e\dddot{S}+\dot{Z}n$
   $\dot{C}u\dddot{S}+4\dot{K}\dddot{S}+24\dot{H}$.

XII.
Zusammensetzung einiger Salze.

C. **Rammelsberg** (Pogg. Ann. d. Physik u. Chemie, CIV, p. 507) hat eine Anzahl schon bekannter Salze von uem analysirt, um etwaige Ungewissheiten über deren sammensetzung zu erledigen. Es sind folgende:

1. *Manganchlorür.* Die frühern Angaben von Brandes d Graham, dass dieses Salz aus $MnCl+4\dot{H}$ bestehe, stätigten sich. Es ist mit $NaCl+4\dot{H}$ isomorph, aber ht mit $FeCl+4\dot{H}$.

2. *Ammonium-Manganchlorür*, im regulären System kryslisirt, besteht in 100 Th. aus:

		Berechnet.	Atome.
Mn	21,03	21,97	1
NH_4	14,08	14,34	1
Cl		56,52	2
$\dot{H}$		7,17	1

$$= NH_4Cl+MnCl\dot{H}.$$

3. *Kalium-Magnesiumchlorid*, aus den einfachen Salzen rgestellt, bestand in 100 Th. aus:

		Berechnet.	Atome.
K	14,00	14,10	1
Mg	8,22	8,65	2
$\dot{H}$	38,36	38,92	12
Cl		38,33	3

$$= KCl+2.MgCl+12\dot{H}.$$

4. *Kalium-Zinkchlorid*, direct dargestellt, bestand in 100 heilen aus:

		Berechnet.	Atome.
K	26,53	27,25	1
Zn	23,49	22,81	1
Cl		49,74	2

$$= KCl+ZnCl.$$

Nach Schindler existirt auch ein zerfliessliches $ZnCl+KCl+\dot{H}$.

5. *Ammonium-Zinkchlorid* hat mit dem vorigen gleiche Zusammensetzung und ist ihm isomorph. Ausserdem giebt es noch nach Schindler $ZnCl + NH_4Cl + \dot{H}$ und nach Hautz $NH_4Cl + 2ZnCl + 4\dot{H}$.

6. *Kalium-Kupferchlorid* hatte die von Mitscherlich und Jacquelain angegebene Zusammensetzung $KCl + CuCl + 2\dot{H}$. Eben so *Ammonium-Kupferchlorid* $= NH_4Cl + CuCl + 2\dot{H}$ nach Mitscherlich und Graham.

7. *Kalium- und Ammonium-Zinnchlorür*, direct dargestellt, sind isomorph, krystallisiren zweigliedrig und bestehen aus $KCl + SnCl + \dot{H}$ und $NH_4Cl + SnCl + \dot{H}$. Die regulären Oktaëder, die sich gleichzeitig mit ausscheiden, gehören dem Ammonium-Zinnchlorid an, in welches das Chlorürsalz allmählich übergeht.

8. *Kalium- und Ammonium-Zinnchlorid* sind isomorph, krystallisiren regulär und bestehen, übereinstimmend mit den Angaben Bolley's und Lewy's aus $KCl + SnCl_2$ und $NH_4Cl + SnCl_2$.

9. *Schwefligsaures Natron*, zwei- und eingliedrig krystallisirt, enthält nicht, wie früher angegeben 7, sondern 6 At. Wasser $= \dot{Na}\ddot{S} + 6\dot{H}$.

10. *Schwefligsaure Ammoniak-Magnesia* krystallisirt eingliedrig und besteht aus $\dot{NH_4}\ddot{S} + 3\dot{Mg}\ddot{S} + 18\dot{H}$.

11. *Unterschwefligsaure Magnesia* war, wie früher angegeben, $\dot{Mg}\ddot{S} + 6\dot{H}$, und das Doppelsalz derselben mit Kali $= \dot{K}\ddot{S} + \dot{Mg}\ddot{S} + 6\dot{H}$. Eben so nach Kessler das Ammoniaksalz $= \dot{NH_4}\ddot{S} + \dot{Mg}\ddot{S} + 6\dot{H}$.

12. *Schwefelsaure Thonerde.* Das künstlich dargestellte neutrale Salz, welches nach Bischof 27 At. $\dot{H}$ enthält, verliert schnell $^1/_3$ seines Wassers und die Krystalle sind alsdann Pseudomorphosen. Sie enthielten in 100 Th.:

$\dddot{Al}$	16,07	16,10
$\dot{K}$	0,62	0,52

und entsprechen ungefähr $\dddot{Al}\dddot{S}_3 + 18\dot{H}$.

13. *Schwefelsaures Kadmiumoxyd* soll nach Stromeyer

Atome $\dot{H}$ enthalten. Der Verf. sah nur bisher zwei- und eingliedrige Krystalle. Sie bestanden in 100 Th. aus:

			Berechnet.
$\dot{Cd}\dddot{S}$	—	—	
$\dot{H}$	19,03	19,27	20,64

und dies entspricht $\dot{Cd}\dddot{S}+3\dot{H}$. Es scheint mit dem entsprechenden Didymsalz isomorph zu sein.

14. *Wolframsaures Natron*, durch Salzsäure aus der Auflösung des neutralen Salzes niedergeschlagen, bestand aus $\dot{Na}\dddot{W}_2+2\dot{H}$.

15. *Zinnsaures Natron*, aus dem rohen sogenannten Präparirsalz der Kattundrucker durch Krystallisation dargestellt, besteht aus $\dot{Na}\ddot{Sn}+3\dot{H}$, wie Moberg auch fand.

16. *Chromsaures Ammoniak*. Beim Verdunsten einer schwefelsäurefreien Chromsäurelösung, die zur Hälfte mit Ammoniak neutralisirt war, schied sich ein braungelbes efflorescirendes Salz aus, welches sich mit Feuererscheinung zersetzte und in 100 Th. enthielt:

			Berechnet.
$\dddot{Cr}$	71,76	71,92	72,44
$\dot{NH}_4$	5,92	5,87	6,18

entsprechend der Formel $\dot{NH}_4\dddot{Cr}_6+10\dot{H}$. Eine sehr ungewöhnliche Formel.

17. *Chromsaures Kalkerde-Kali* hat die von Schweitzer angegebene Zusammensetzung $\dot{K}\dddot{Cr}+\dot{Ca}\dddot{Cr}+2\dot{H}$.

18. *Essigsaures Natron-Bleioxyd*, zwei- und eingliedrig krystallisirt, besteht aus $(\dot{Na}\bar{A}+2\dot{Pb}\bar{A})+3\dot{H}$.

19. *Essigsaures Kupferoxyd-Kali* ist ein blaues, viergliedrig anschiessendes Doppelsalz $2\dot{K}\bar{A}+\dot{Cu}\bar{A}+12\dot{H}$.

20. *Zweifach brenzweinsaures Kali*, direct dargestellt, leicht löslich, bildet zwei- und eingliedrige Krystalle $\dot{K}(C_5H_3O_3)_2+\dot{H}$, übereinstimmend mit Arppe und Weniselos.

Das *entsprechende Ammoniaksalz* besteht aus

$$2[\dot{NH}_4(C_5H_3O_3)_2]+3\dot{H}.$$

21. *Brenzweinsaure Talkerde* bildet leicht lösliche zweigliedrige Krystalle, $\dot{Mg}C_5H_3O_3+6\dot{H}$.

22. *Bernsteinsaures Natron.*

Das *neutrale Salz* liefert zwei- und eingliedrige Krystalle, die übereinstimmend mit Döpping und Fehling aus $\dot{N}a\bar{S}u + 6\dot{H}$ ($\bar{S}u = C_4H_2O_3$) bestehen.

Das *zweifach saure Salz* bildet eingliedrige Zwillingskrystalle, $\dot{N}a\bar{S}u + \dot{H}\bar{S}u$, die bis 200° nichts verlieren und erst bei beginnender Zersetzung Wasser abgeben. Bei weiterer Verdunstung der Lösung, aus welcher das eben angeführte Salz sich ausgeschieden, erhält man grosse zwei- und eingliedrige Krystalle, die übereinstimmend mit Fehling und Döpping aus $(\dot{N}a\bar{S}u + \dot{H}\bar{S}u) + 6\dot{H}$ bestehen und bei 100° 6 Atome Wasser (= 28,23 p. C.) verlieren.

XIII.

Ueber voluminometrische Bestimmung des Eisens, Antimons und Kupfers.

Den Vorwurf, welchen Dr. Mohr der voluminometrischen Braunsteinprobe Streng's macht (s. dies. Journal LXIV, pag. 227), findet Letzterer gegründet und hat daher eine Reihe Versuche gemacht, um das neben Braunstein vorhandene Eisenoxyd erst für sich titrirend zu bestimmen und darnach das Mangansuperoxyd. Indess sind alle Versuche gescheitert. Es ist daher Streng (Poggend. Ann. XCIV, pag. 493) auf die ältere Duflos'sche Methode der Eisenbestimmung zurückgekommen mit der kleinen Modification, dass er gegen das Ende der Operation etwas Stärkekleister zusetzt, um das Ende der Reaction leichter wahrzunehmen. Es wird demnach die eisenhaltige Substanz in Salzsäure und etwas chlorsaurem Kali gelöst, um alles Eisen als $\dddot{F}e$ in Lösung zu haben, und bis zur Verjagung alles Chlors gekocht, dann mit Jodkalium im Ueberschuss und zuletzt mit der titrirten Zinnchlorürlösung versetzt. Wenn bei Zusatz letzterer die braune Farbe ziemlich

hell geworden, fügt man den Stärkekleister hinzu und hierauf noch so viel der SnCl Lösung, bis die blaue Farbe der Jodstärke verschwunden ist. Die Zinnlösung wird vor jedem Versuch mittelst $\dot{K}\dddot{Cr}_2$ austitrirt. Für je 2 Aequiv. Eisen wird 1 Aeq. Jod ausgeschieden nach der Gleichung $FeCl_3$ und 3KJ = 2FeJ, 3KCl und J.

Es ist zu bemerken, dass diese Methode der Analyse sehr gut von Statten geht, wenn ein hinlänglicher Ueberschuss von Jodkalium angewendet wird, dass aber bei dem Vorhandensein der nur eben nothwendigen Menge des letztern die Jodstärke das Ende der Reaction nicht anzeigt.

Ist in der zu untersuchenden Substanz, welche in Salzsäure löslich sein muss, neben Eisenoxyd auch Eisenoxydul vorhanden, so macht man natürlich zwei Proben, eine von der in blosser Salzsäure, eine andere von der unter Zusatz von chlorsaurem Kali gelösten Substanz. Die Differenz zwischen beiden giebt den Gehalt an Eisenoxydul.

Auch das *Antimon* lässt sich mit Hülfe von Zinnchlorür und chlorsaurem Kali austitriren, indem man es in Antimonsäure verwandelt und Letztere bei + 40° C. reducirt, Denn $\ddot{\ddot{S}}b$ und $2\dot{S}n = \dddot{S}b$ und $2\ddot{S}n$. Man löst die antimonhaltige Substanz in Salzsäure und fügt etwas chlorsaures Kali hinzu, wenn nöthig auch Weinsäure. Die Lösung wird an einen mässig warmen Ort gestellt, bis aller Chlorgeruch verschwunden, und die etwas über 40° C. warme Flüssigkeit mit einer gemessenen Menge titrirter Zinnchlorürlösung versetzt. Endlich wird nach Zusatz von ein paar Tropfen Jodkaliumlösung und Stärkekleister mit der titrirten Chromsalzlösung der Ueberschuss an SnCl ermittelt.

Um die Bürette für die SnCl Lösung zu ersparen, lässt der Verf. stets aus einer ungefähr 8—12 C. C. haltenden Pipette, die an einer Stelle einen Strich hat, bis zu welchem sie jedesmal gefüllt wird, die Zinnlösung in die Antimonlösung fliessen. Wenn der einmalige Inhalt der Pipette nicht ausreicht, so nimmt man ihn mehrmals, und schliesslich titrirt man den einmaligen Inhalt derselben mittelst $\dot{K}\dddot{Cr}_2$.

Der Procentgehalt an $\overset{\cdots}{Sb}$ ergiebt sich aus folgender Gleichung:

$$x = \frac{154{,}47 . c}{A} (CG - K)$$

Darin bedeuten: C die Menge C. C. Chromlösung, die zur Titrirung einer Pipette voll Zinnlösung gebraucht wurden, G die Anzahl der verbrauchten Pipetten voll Zinnlösung, K die dem Ueberschuss der Zinnlösung entsprechende Menge Chromlösung, A die angewandte Menge Substanz und c den Gehalt der Chromlösung in 1 C. C. Macht man ein für alle Mal c = 0,01 und A = 1,5447, so wird die Gleichung einfach

$$x = CG - K.$$

Die Prüfung dieser Methode wurde am Brechweinstein vorgenommen, der 46,06 p. C. $\overset{\cdots}{Sb}$ enthält. Man erhielt bei 2 Versuchen 45,2 und 44,72 p. C. Es lässt sich mit ihrer Hülfe auch das Antimon im Schwefelantimon bestimmen, wenn dieses, wie bekannt, mit HCl und $\dot{K}\overset{\cdots}{Cl}$ in Lösung gebracht wird.

Diese Methode ist aber auch anwendbar, wenn zugleich Arsenik neben Antimon vorhanden ist, vorausgesetzt, dass man in verdünnten Lösungen und bei der oben angegebenen Temperatur arbeitet. Denn die Arseniksäure wird durch Zinnchlorür nur in sehr concentrirten Lösungen und bei lange fortgesetztem Kochen und auch dann nicht in ihrer ganzen Menge reducirt, indem sich Arsenik ausscheidet. Directe Versuche, in denen Brechweinstein und arsenige Säure zugleich in Lösung gebracht und das Antimon bestimmt wurde, zeigten die Sicherheit der Methode.

Der Verf. glaubte, dass vielleicht eine Bestimmung des As neben Sb möglich sei, gegründet auf Mohr's Verfahren (s. dies. Journ. LXIV, 228), vorausgesetzt, dass $\overset{\cdots}{Sb}$ sich nicht wie $\overset{\cdots}{As}$ gegen Jod verhalte. Aber das in grossem Ueberschuss von kohlensaurem Natron gelöste Antimonoxyd vernichtet ebenfalls die blaue Farbe der Jodstärke, und wenn nicht das Antimonoxyd nur in sehr geringer Menge in kohlensaurem Natron löslich wäre, so

ürde man Mohr's Arsenikprobe auch auf Antimon anenden können.

Die Vorwürfe, welche C. Mohr (Ann. d. Chem. und iarm. XCII, p. 100) der von Kerl vorgeschlagenen Titrirethode (Dingl. polyt. J. CXXXI, p. 234) des Kupfers acht, weist Streng zurück, da eine grosse Anzahl Verche mit derselben sowohl im Laboratorium zu Clausal, als auch anderwärts, sehr befriedigende Resultate geben haben und sich mittelst derselben Kupfer bei Anesenheit von Fe, Mn, Ni, Co, Pb, Ag, Sb, As, Bi und Sn ich hinlänglich scharf bestimmen lasse.

XIV.

Mineralanalysen.

Von

Th. Kjerulf.

(Nyt Magaz. för Naturvidensk. VIII, 2. p. 173.)

1. *Aus der vulkanischen Eifel.*

Bekanntlich finden sich in der Nähe kraterartiger Verefungen der Eifel, z. B. bei Dreiser-Weiher, Weinfelder aar u. a., zerstreut in vulkanischem Sand grössere oder einere Kugeln, die stets mit einer dünnen Lavarinde erkleidet sind und für vulkanische Bomben gelten. Sie estehen, wie der Verf. sich überzeugte, nicht ausschliessich aus Olivin, sondern man konnte darin weingelbe örner von bouteillengrüner Farbe unterscheiden und nige Kugeln vom Dreiser-Weiher waren so losen Zusamenhangs, dass man sie leicht zerschlagen und die gelben m den grünen Körnern sondern konnte. Der Verf. fand, ass die beiden verschieden gefärbten Mineralien sich ich ungleich gegen Säuren verhielten, indem die grünen urch Säure nicht aufschliessbar waren und dass die nalyse die gelben Körner als Olivin, die grünen als eine ugitart herausstellte.

Die Untersuchung gab folgendes Resultat:

	1.	2a.	2b.	3.
$\dddot{Si}$	42,214	55,751	(58,214)	56,472
$\dot{Fe}$	8,914	6,349	5,754	6,051
$\dot{Mg}$	49,287	25,967	26,880	26,423
$\dddot{\bar{Al}}$	0,183	4,207	3,836	4,021
$\dddot{\bar{Cr}}$	0,004	1,074	1,027	1,050
Glühverlust	0,121	0,420	0,420	0,420
	100,723	$\dot{Ca}$ 4,831	3,869	4,190
		98,599	100,000	98,627

1. ist weingelber Olivin, vorgenommen nach Diges mit Salzsäure, 2a. ist grüner Augit, mit kohlensaurem 2b. derselbe, mit Flusssäure aufgeschlossen, 3. ist Mittel aus 2a. und b.

Von Alkalien fanden sich nur undeutliche Spı der Chromgehalt in 1. rührt wohl von nicht völliger fernung kleiner Beimengungen des Minerals 2. her. diesem wurde der Chromgehalt durch Schmelzen des moniak-Niederschlags mit Salpeter, Ansäuern mit E säure und Fällen mit $\dot{Pb}\bar{A}$ bestimmt. Beim Glühen rö sich das Olivinpulver stark.

Der Bronzit von Ultenthal hat eine dem obigen A sehr nahe Zusammensetzung und ausserdem stimmt d das von Berzelius in Meteorsteinen gefundene, in Sä unlösliche Mineral sehr gut überein.

Um einen Beitrag zur Frage über Umwandlung Glimmers in Augit zu geben, untersuchte der Verf. e Lavablock, der aus einer Art schlecht krystallisirten Au tombackbraunen Glimmerblättern, verwebt mit Augit, brauner Hornblende bestand. Der Augit wurde mit lensaurem Kali und mit Flusssäure aufgeschlossen, Glimmer mit Schwefelsäure, wobei einige grüne Bl unzersetzt blieben; diese schloss man mit Flusssäure

Der Augit bestand in 100 Th. aus:

$\dddot{\mathrm{Si}}$	50,214
$\dot{\mathrm{Fe}}$	7,592
$\dddot{\mathrm{Al}}$	6,938
$\dot{\mathrm{Ca}}$	19,850
$\dot{\mathrm{Mg}}$	13,656
Glühverlust	0,330
	98,580

Der tombackbraune Glimmer lieferte folgendes Re-
iltat: a. mit concentrirter Schwefelsäure, b. das in Schwe-
lsäure Unzersetzte mit Flusssäure behandelt, c. Gesammt-
ısammensetzung:

	a.	b.	c.
$\dddot{\mathrm{Si}}$	—	—	43,104
$\dddot{\mathrm{Al}}$	14,561	0,492	15,053
$\dot{\mathrm{Fe}}$	22,526	0,728	23,254
$\dot{\mathrm{Ca}}$	—	0,813	0,813
$\dot{\mathrm{Mg}}$	10,282	0,535	10,817
$\dot{\mathrm{K}}$	4,620		4,620
$\dot{\mathrm{Na}}$	0,817		0,817
Glühverlust	1,498		1,498
Unreine $\ddot{\mathrm{Ti}}$	1,027		1,027
	98,435	2,568	101,003

Das in b. enthaltene scheint veränderter Augit zu
in, das Material zur Analyse war sehr sorgfältig ausge-
.cht. Es ist wohl zweifellos, dass jener Glimmer auf
osten des Augits entstanden ist, da seine Blätter den
ıgit durchsetzen oder die Durchgangsflächen bekleiden,
er eine einzige Analyse entscheidet noch nicht über
sse Frage.

Eine Analyse des *Löss* aus der Umgebung von Hei-
ırbach im Siebengebirge bewies, dass diese Bildung ein
osatz des Rheinschlammes ist, keine vulkanische. Er
steht aus einem in Säuren löslichen Theil und einem
ılöslichen. Die Zusammensetzung von a. ist die des
ınzen Löss, von b. die des in Salzsäure unlöslichen
heils.

	a.	b.
$\dot{C}a\ddot{C}$	20,16	
$\dot{M}g\ddot{C}$	4,21	
Glühverlust	1,37	
$\dddot{S}i$	58,97	79,53
$\dddot{\overline{A}}l$	9,97	13,45
$\dddot{\overline{F}}e$	4,25	$\dot{F}e$ 4,81
$\dot{C}a$	0,02	0,02
$\dot{M}g$	0,04	0,06
$\dot{K}$	1,11	1,50
$\dot{N}a$	0,84	1,14
	100,94	100,11

2. *Analyse von Glimmerarten, Thon- und Glimmerschiefern.*

Folgende *schöne grüne Glimmerkrystalle in Auswürflingen des Vesuvs,* mit Schwefelsäure und Flusssäure aufgeschlossen, hatten nachstehende Zusammensetzung:

$\dddot{S}i$	44,63
$\dddot{\overline{A}}l$	19,04
$\dddot{\overline{F}}e$	4,92
$\dot{M}g$	20,89
$\dot{K}$	6,97
$\dot{N}a$	2,05
Glühverlust	0,17
	98,67

In den grünen durchsichtigen Krystallen fand sich ein sechsseitiger Kern, dessen Begrenzungen denen des Krystalläussern entsprachen, und in dessen Mitte sah man sehr kleine farblose durchsichtige Körner von Quarz und dunkelgefärbte, die Augit zu sein schienen. Wenn jener Magnesiaglimmer aus Augit entstanden ist, so sind diese Beimengungen erklärlich, da der Augit dabei nothwendig Kieselerde abgeben muss.

Kaliglimmer nach Feldspath im Granit von Hirschberg.

Ein Theil der umgewandelten Krystalle wurde untersucht, wie er war, enthaltend Feldspath, Glimmer und Quarz (I. a. und b.). Ein anderer Theil wurde auf nassem

ıd trocknem Wege so behandelt, dass man den silber-eissen Glimmer für sich (II.) und aus dem beim Schlämmen ırückgebliebenen groben Pulver die rothen, anscheinend ıveränderten Feldspathstücke (III.) auslesen konnte. — ıdlich wurde auch das durch wiederholte Schlämmungen ›m Glimmer muthmasslich befreite feinere Feldspath-ılver (IV.) untersucht; dasselbe war aber nicht ganz frei ›n Glimmer. Das sicherste Mittel bleibt immer das Aus-ıchen der verschiedenen Bestandtheile mit Lupe und incette.

I. wurde mit kohlensaurem Kali, II. eben so und mit 'lusssäure, III. und IV. nur mit Flusssäure aufgeschlossen.

	I. a.	I. b. Nach Abzug d. Glühverlustes.	II.	III.	IV.
Si	62,082	63,804	51,732	70,819	61,313
Al	23,076	23,716	28,755	17,369	23,025
Fe	2,330	2,395	5,372	0,658	7,330
Mg	0,899	0,924	0,620	0,350	1,479
K } Na }	8,914	9,161	8,282	8,893	4,674
Na			2,136	1,911	2,179
Glühverlust	2,699		F 0,831	100,000	100,000
			97,828		

Einige deutsche und nordische Thon- und Glimmerschiefer.

A. Blaugrauer Thonschiefer vom Harz aus einer ange-llten Gangkluft, analysirt mittelst Kali und Flusssäure.

B. Glimmer aus einem milden Glimmerschiefer von räunsdorf in Sachsen, der nach Entfernung der Granaten ıs nichts als graulich-weissem Glimmer bestand, aufge-hlossen zuerst mit Schwefelsäure (1.), der Rückstand davon it Flusssäure (2.), zusammen (3.).

C. Silberweisser Glimmer aus einem granathaltigen Glimmerschiefer von Orawitza im Banat, aufgeschlossen rie B. (1. und 2.), zusammen (3.).

D. Glimmer mit viel Quarzlamellen, welche mecha-iisch abgesondert wurden. Von Tagilsk im Ural. Aufge-

schlossen wie B. (1. und 2.), (3) zusammen. Da aber der Kalkgehalt auffallend war, so wurde die Analyse mittelst kohlensauren Kalis wiederholt (4). Der ungewöhnliche Kalkgehalt deutet auf eine Beimengung vielleicht von Granaten.

Die Behandlung mit Schwefelsäure hatte den Zweck, den Magnesiaglimmer, welcher davon zersetzt wird, aufzulösen und vom Kaliglimmer zu trennen.

E. Granaten aus dem Schiefer C.

F. Blaulicher Thonschiefer vom Hardangerfjeld, versteinerungsleer. Aufgeschlossen wie alle folgenden a., mit kohlensaurem Kali, b., mit Flusssäure, c., Mittel aus beiden.

G. Thonschiefer unter Haarteigen auf Hardangerwidden.

H. Glänzender harter Thonschiefer von Haarsjö bei Röraas.

Die nicht unbedeutende Menge Kohle, welche in F, G und H nach Entfernung der $\dddot{Si}$ mittelst HF zurückblieb, wurde direct auf gewogenem Filtrum bestimmt und das Resultat controlirt durch Einäscherung des Filters, dessen Aschengehalt in Rechnung kam. Die Kohle des Thonschiefers verbrannte so sehr leicht, während sie im gepulverten nicht mit HF behandelten Schiefer äusserst schwer oxydirbar war.

J. Schmutziggrüner glänzender Thonschiefer unter Haarteigen auf Hardangerwidde (Phyllade).

K. Glimmerschiefer mit meist silberweissem, ein wenig schwarzem Glimmer und viel Quarz, von Näsodden bei Christiania, sogenannter Urglimmerschiefer. Es ist höchst wahrscheinlich, dass, wo Kali- und Magnesiaglimmer für das Auge erkennbar auftreten, die ganze Magnesia im schwarzen Glimmer enthalten ist.

	A.	B.			C.		
		1.	2.	3.	1.	2.	3.
Si	58,849	—	—	48,72	—	—	50,88
Al	15,787	16,02	5,78	21,80	23,58	3,11	26,69
Fe	10,840	11,35	4,17	15,52	7,47	1,01	8,48
Ca	Spur						
Mg	0,176	1,22	0,06	1,28	1,01	0,18	1,19
K	3,518	2,32	2,14	4,46	3,48	1,04	4,52
Na	0,958	0,80	1,43	2,23	1,56	1,16	2,72
Glühverlust	7,903			5,26			4,19
	98,031			99,27			98,67

	D.			
	1.	2.	3.	4.
Si	—	—	56,99	56,02
Al	17,86	1,12	18,98	26,97 (Al + Fe)
Fe	8,49	0,53	9,02	
Ca	4,90	—	4,90	5,53
Mg	0,66	0,09	0,75	11,48 (Mg + K + Na)
K	2,12	0,87	3,00	
Na	1,50	1,09	2,59	
Glühverlust			2,48	
Ti			0,91	
			99,62	

	E.
Si	37,517
Al	20,006
Fe	36,017
Mn	1,290
Mg	2,509
Ca	0,890
	98,229

	F.			G.
	a.	b.	c.	
Si	64,955	(66,819)	65,887	74,133
Al	18,752	18,454	18,603	11,199
Fe	1,390	1,346	1,368	3,555
Ca				Spur
Mg	1,985	1,253	1,619	0,913
K	(5,923) (K + Na)	3,546	3,546	2,681
Na		1,587	1,587	2,252
Glühverlust	3,778	3,778	3,778	1,866
Kohle		3,217	3,217	4,332
	100,000	100,000	99,605	100,931

	H.	J.	K.
$\ddot{\bar{S}}i$	72,909	53,500	76,186
$\ddot{\bar{A}}l$	14,491	19,559	9,774
$\ddot{\bar{F}}e$	3,242	13,096	4,286
$\dot{C}a$	Spur		
$\dot{M}g$	0,720	3,710	1,332
$\dot{K}$	1,454	2,655	3,820
$\dot{N}a$	2,122	2,888	1,390
Glühverlust	0,742	4,091	1,446
Kohle	2,725		
	98,405	99,499	98,234

XV.

Ueber die, bei der Eruption vom 25. N vember 1843 ausgeworfene, vulkanisch Asche des Guntur auf Java.

Von

E. Schweizer.

Herr alt Seminardirektor Zollinger, dessen Güte das Mineral zu meiner Untersuchung verdanke, befand zur Zeit jenes Ausbruches in Buitenzorg bei Batavia, er die in reichlicher Menge niederfallende Asche sorgfä auf einer reinen Unterlage selbst sammelte.

Die Asche besitzt im Ganzen eine schwarzgraue Fa Durch das blosse Auge kann man jedoch hin und wi vollkommen schwarze Körner wahrnehmen, welche, da vom Magneten angezogen werden, wohl grösstenth Magneteisenstein sind.

Unter dem Mikroskop unterscheidet man: 1) schw undurchsichtige Körner, ohne bestimmte Gestalt (A Magneteisen); 2) durchsichtige und farblose Splitter Bruchstücke von Krystallen, bisweilen Tafeln mit rh bischen und rhomboidischen Flächen (Feldspath); 3) du

scheinende gelbe und rothgelbe Körner (Olivin, Augit). — Durch Säuren wird die Asche stark angegriffen, allein selbst nach stundenlangem Auskochen derselben mit concentrirter Salzsäure hat sich ihr Ansehen unter dem Mikroskope nicht wesentlich verändert; sämmtliche Hauptbestandtheile sind noch zu erkennen, es hat also nur eine theilweise Zersetzung und Auflösung der durch Säuren aufschliessbaren Silicate stattgefunden. — Unter diesen Umständen hätte eine Scheidung in den durch Säuren zerlegbaren und den durch Säuren unzerlegbaren Theil keinen weitern Zweck gehabt; denn die Analysen der beiden Theile würden keine bestimmte Anhaltspunkte zur Ermittelung der nähern Bestandtheile der Asche gegeben haben. Ich begnügte mich deshalb, eine Analyse der Asche als Ganzes auszuführen.

Zur Bestimmung der Alkalien wurde die Asche durch Fluorwasserstoffsäure, zur Bestimmung aller übrigen Bestandtheile durch kohlensaures Natron aufgeschlossen; auch im Uebrigen wurde die Analyse nach bekannten Methoden ausgeführt.

Dieselbe ergab in 100 Theilen:

		Sauerstoff.
Kieselsäure	51,64	26,81
Thonerde	21,89	10,24
Eisenoxydul	10,79	2,40
Kalk	9,34	2,66
Magnesia	3,32	1,32
Natron	2,92	0,75
Kali	0,55	0,09
Wasser	0,60	
	101,05	

Die Asche enthält auch kleine Quantitäten von in Wasser löslichen Stoffen. Ich kochte 9,346 Grm. der Asche wiederholt mit destillirtem Wasser aus; die filtrirten vereinigten Flüssigkeiten, welche auf Lakmus keine Reaction zeigten, hinterliessen nach dem Verdunsten 0,028 Grm. festen Rückstand = 0,29 p. C. In demselben wurden nachgewiesen: Schwefelsäure, Chlor, Kalk und Magnesia.

Was die Natur des feldspathartigen Bestandtheiles betrifft, so wird dieselbe schon durch das Verhalten der Asche zur Salzsäure angedeutet. In dem Auszuge durch

die letztere ist neben Eisenoxyd, Kalk und Magnesia, eine bedeutende Menge Thonerde enthalten. Dieselbe kann nur von dem Feldspathe herrühren; dieser ist demnach ein durch Säuren zerlegbarer, mithin entweder Labrador oder Anorthit. Wie bereits angegeben, sieht man unter dem Mikroskope hin und wieder bestimmte Formen des feldspathartigen Minerales. Dieselben treten deutlicher und in grösserer Anzahl hervor, wenn man die fein geriebene Asche in einer Platinschale mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure behandelt; es werden in derselben hauptsächlich die übrigen Bestandtheile zerstört, während ein grosser Theil des Feldspathes unverändert zurückbleibt. Verdampft man die Säuren und behandelt den Rückstand zuerst mit Salzsäure und dann mit Wasser, so bleibt ein graulichweisses Pulver, das unter dem Mikroskope betrachtet aus lauter rautenförmigen Täfelchen besteht, deren prismatische Seitenflächen beim Drehen in der Flüssigkeit sehr deutlich zu erkennen sind. Ganz ähnliche Spaltungsformen beobachtet man, wenn man fein geriebenen Labrador unter das Mikroskop bringt. Sie zeigen ebenfalls drei Blätterdurchgänge, von denen der eine die beiden andern bedeutend überwiegt und erscheinen daher gewöhnlich als Tafeln mit rhombischer oder rhomboidischer Endfläche*).

Dass der feldspathartige Bestandtheil der Asche nicht Anorthit, sondern *Labrador* ist, macht besonders die Elementarzusammensetzung der letztern wahrscheinlich. Erstlich enthält die Asche eine weit grössere Menge Alkalien, als der Anorthit nach allen bekannten Analysen. Ferner stimmt ihre Analyse auffallend überein mit den Analysen anderer vulkanischen Produkte, deren Hauptbestandtheile Labrador und Augit sind. Dahin gehören z. B. die Aetnalaven der verschiedensten Zeiten, welche eine merkwürdige Gleichförmigkeit in der Mischung zeigen. Es sind Dolerite,

*) *Einen* grössern Spaltungskrystall fand ich, der zufällig nach allen drei Dimensionen beinahe gleichmässig ausgebildet war und das Ansehen eines Rhomboëders hatte.

nen überhaupt ein gewisses constantes Verhältniss der standtheile eigenthümlich ist.

In Folgendem ist zur Vergleichung die Analyse der ntur-Asche neben diejenigen anderer Doleritlaven und chen gestellt.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kieselsäure	51,64	51,304	49,63	48,83	52,46	48,71
Thonerde	21,89	18,408	22,47	16,15	14,25	20,00
Eisenoxydul	10,79*)	11,769	10,80	16,32	14,47	11,25
Manganoxydul	—	—	0,63	0,54	—	2,94
Kalk	9,34	7,491	9,05	9,31	9,87	10,95
Magnesia	3,32	4,312	2,68	4,58	4,16	2,70
Natron	2,92	4,614	3,07	3,45	3,90	3,08
Kali	0,55	1,617	0,98	0,77	0,68	0,38
Wasser	0,60	0,463	—	—	—	—
	101,05	100,000	99,31	99,95	99,79	100,01

1. Vulkanische Asche des Guntur. 2. Schwarze Asche s Aetna von Trecastagni, von der Eruption von 1811 artorius v. Waltershausen). 3. Lava des Aetna vom usbruch im Jahre 1852 (v. Hauer). 4. Lava des Aetna m Ausbruch im Jahre 1669 (Löwe). 5. Lava von Los ajorquines auf Teneriffa (Deville). 6. Gestein des Erbungskraters auf Guadeloupe (Deville).

Es könnte nun auch versucht werden, aus der Analyse r Asche die procentischen Mengen der mineralischen estandtheile zu berechnen. Allein für eine solche Bechnung bieten sich durchaus keine sichern Anhaltspunkte r und sie dürfte nur das Resultat willkürlicher Vorauszungen sein. Wenn auch die Alkalien bloss Bestandeile des Labradors sind, so können sie doch nicht als sgangspunkt dienen, denn ihre Menge im Labrador ist riabel. Eben so wenig kann man bei der Berechnung r Labradorgemenge von der Quantität der Thonerde sgehen, denn letztere kann ja auch ein Bestandtheil des gites sein.

Die Sauerstoffmenge der Kieselsäure verhält sich zu rjenigen der Basen wie 3 : 1,97 oder fast genau wie 3 : 2. un hat Bischof nachgewiesen, dass dasselbe Verhältniss s Sauerstoffs der Kieselsäure und der Basen immer bei

*) Eisenoxyd-Oxydul.

Gemengen von Labrador und thonerdehaltigem Augit, welche noch keine Zersetzung erlitten haben, vorkommen müsse, da nicht nur im Labrador, sondern auch im thonerdehaltigen Augit die Sauerstoffmengen sich wie 3 : 2 verhalten.

Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass die untersuchte Asche wirklich einen thonerdehaltigen Augit enthält. Freilich ist letztere kein reines Gemenge von Labrador und Augit, sondern enthält noch Magneteisen und Olivin, und man sollte glauben, dass gerade, wenn jene Annahme richtig wäre, das Vorhandensein dieser Stoffe die relative Menge der Kieselsäure vermindern würde. Allein es lässt sich voraussetzen, dass wenigstens das Magneteisen keine ursprüngliche Bildung*), sondern das Produkt einer Zersetzung des Eisenoxydulsilikates im Augit sei, bei welcher die abgeschiedene Kieselsäure mit fortgeführt worden, sondern in irgend einer Form zurückgeblieben ist. Was den Olivin betrifft, so ist seine Quantität jedenfalls nicht so gross, dass er, wenn er auch als ein ursprüngliches Produkt betrachtet wird, eine merkliche Aenderung in dem genannten Verhältnisse der Sauerstoffmengen herbeiführen könnte.

Nach Bischof kann in einem aus Labrador und thonerdehaltigem Augit bestehenden Gesteine die Menge der Kieselsäure 55,75 p. C. nicht übersteigen und nicht unter 47,05 p. C. herabsinken. Hiernach würde die Asche des Guntur etwa *gleiche Theile* Labrador und Augit enthalten; denn der durch die Analyse gefundene Procentgehalt an Kieselsäure ist nahezu das Mittel der angegebenen Grenzen.

Aus dem Verhältniss der Sauerstoffmenge der Kieselsäure zu demjenigen der Basen ergiebt sich auch, dass die untersuchte Asche zur Gruppe der *normal-pyroxenischen* Gesteine (Bunsen) gehört, wie dies übrigens wohl bei allen aus Labrador und Augit bestehenden Laven der Fall ist.

---

*) Bischof's chem. Geologie. Bd. II. p. 656.

Noch habe ich einer Analyse zu erwähnen, welche F. Maier in Batavia*) mit der bei der Eruption vom Januar 1843 ausgeworfenen Asche des Guntur vorgenommen hat, deren Resultate ich jedoch in keiner Weise deuten vermag. Maier fand in 100 Theilen: 34,22 eselsäure, 37,50 Thonerde, 18,18 Eisenoxyd, 6,72 Kalk, 58 Magnesia, 0,26 Wasser, 1,74 in Wasser lösliche Theile 17 Schwefelsäure, 0,05 Salzsäure, 1,52 Kalk, Thonerde, senoxyd, Natron, Kieselsäure, Magnesia).

Auch von der im Jahre 1803 ausgeworfenen Asche ; eine Analyse, von Horsfield herrührend, bekannt. tzterer fand in 200 Theilen: 158 Kieselerde, 15 Alaunde, 12 Kalk, 10 Eisenoxyd und 5 Magnesia.

XVI.

hemische Untersuchung einiger Schalsteine des Herzogthums Nassau.

Von

Armand Dollfus und Dr. **Carl Neubauer.**

(Ausgeführt im chemischen Laboratorium zu Wiesbaden.)

(Erste Abtheilung.)

In dem Herzogthum Nassau, namentlich in der Gegend n Weilburg, finden sich mächtige Lager einer unter dem amen Schalstein bekannten Gebirgsart, über deren Chakter aber bis jetzt sehr wenig Gewisses festgestellt ist. ieses eigenthümliche Gestein, welches in unzähligen Abderungen auftritt, hat einen ausserordentlich schwannden Habitus und ist daher nicht ganz leicht zu behreiben. Es zeigt nach Naumann eine bald grüne oder raue, bald gelbe bis braunrothe, selten einfarbige, meist untgefleckte, bisweilen breccienähnliche, feinerdige, schie-

*) Jahresbericht von Liebig und Kopp. 1853, pag. 905.

ferige oder flasrige Grundmasse, welche häufig parallele Flasern oder Lamellen (z. Th. auch wirkliche Bruchstücke) von schwarzem oder grünem Thonschiefer, auch wohl von Chloritschiefer umschliesst, besonders aber durch ihren Gehalt an kohlensaurem Kalk ausgezeichnet ist.

Der kohlensaure Kalk imprägnirt nicht nur die ganze Masse, sondern tritt auch als weisser, grauer oder rother Kalkspath, theils in kleinen und sehr kleinen runden und abgeplatteten Körnern, theils in Lagern, Nestern, Trümmern und Adern so häufig auf, dass das Gestein nicht selten ein körperliches Netz von feinen Kalkspathadern darstellt, dessen Maschen mit der Grundmasse erfüllt sind. Frid. Sandberger führt sämmtliche Abänderungen, in denen der Schalstein in Nassau auftritt, auf einige Grundtypen zurück, und diese sind:

1) Kalk-Schalstein;
2) Schalsteinconglomerat;
3) Schalstein aus netzförmig von Kalkspath umschlossenen Partikeln der Grundmasse gebildet;
4) Schalstein-Mandelstein;
5) Normaler Schalstein;
6) Porphyrartiger Schalstein mit Labradoritkrystallen.

Von diesen haben wir einige Species der chemischen Analyse unterworfen, deren Resultate wir in dem Folgenden mittheilen wollen. Wir enthalten uns dabei vorerst einer Beweisführung der Entstehung der gesammten Schalsteine, da die Arbeit noch nicht vollendet ist.

Alle Schalsteine, die von uns analysirt wurden, liessen sich durch Essigsäure und Salzsäure in drei Mineralspecies zerlegen. Die essigsaure Auflösung, so wie die salzsaure und der unlösliche Rückstand wurden für sich analysirt.

Die essigsaure Auflösung enthielt Kalkspath mit geringen Mengen von Eisenoxydul, Manganoxydul und Magnesia; die salzsaure dagegen ein chloritartiges Silikat, während im Rückstande eine albit- oder oligoklasartige Masse blieb.

Das Verhältniss dieser drei Mineralspecies war nicht bei allen analysirten Schalsteinen dasselbe, was sich auch

schon aus dem verschiedenen äusseren Ansehen folgern liess.

Das spec. Gewicht variirte von 2,637—2,85.

Die wahren Kalk-Schalsteine enthielten bis zu 64,5 p. C. kohlensauren Kalk, wogegen das chloritartige Gestein nur 9,77 p. C. betrug und der unlösliche Rückstand 25,7 p. C. ausmachte.

Bei den übrigen war das Verhältniss:

Kalkspath.	Chloritartiges Gestein.	Rückstand.
16,75	6,09	76,8
18,53	45	36,3
43,42	12,66	42,59
46,12	26	27,26

Ausser diesen analysirten wir auch noch ein Schalsteinconglomerat, in welchem der Kalkspath mit dem übrigen Gestein so innig verschmolzen war, dass eine Trennung durch Essigsäure nicht gelang. Der Kalkspath liess sich durch Essigsäure nicht ausziehen, sondern musste mit dem chloritartigen Gestein zusammen durch Salzsäure vom unlöslichen Rückstande entfernt werden.

Methode der Untersuchung.

Damit wir uns bei der Mittheilung der erhaltenen Resultate nicht bei der Beschreibung des eingeschlagenen Weges der Untersuchung aufzuhalten brauchen, ziehen wir es vor, den Gang der Analyse zuerst allgemein zu besprechen.

Zu sämmtlichen Analysen der einzelnen Schalsteine wurden frische charakteristische Stücke gewählt, die uns durch Herrn Dr. F. Sandberger zugingen.

Von jeder Species wurde eine hinreichende Menge auf's feinste im Achatmörser zerrieben, das Pulver mit Sorgfalt gemischt und längere Zeit bei 100° getrocknet.

10 Grm. wurden darauf mit Essigsäure kochend ausgezogen, der gebliebene Rückstand auf einem gewogenen Filter gesammelt und anhaltend bei 100° getrocknet, bis sein Gewicht constant war. Es ergab sich daraus die Ge-

sammtmenge der in Essigsäure aufgelösten Bestandth
wodurch wir eine Controle für die nachher in der Lös
gefundenen Mengen erhielten.

Die essigsaure Auflösung wurde auf 500 C. C.
dünnt, so dass je 50 C. C. genau 1 Grm. der urspr
lichen Substanz entsprachen.

Der von der Essigsäure nicht gelöste Theil der
sprünglichen 10 Grm. wurde mit Salzsäure (spec. Gew
1,12) längere Zeit in einer der Kochhitze nahen Tei
ratur erhalten, noch einige Zeit mit der Säure dig
und darauf das Ungelöste auf einem Filter gesami
Da alle Schalsteine ein durch Salzsäure zersetzbares Si
enthielten, so war diesem Rückstande ausgeschiedene
selsäure beigemischt. Um dieselbe zu entfernen, w
der Rückstand mit einer concentrirten Auflösung von
lensaurem Natron wiederholt ausgekocht, darauf auf ei
gewogenen Filter gesammelt, gründlich ausgewaschen,
trocknet und gewogen. Die Differenz des ersten und di
zweiten Rückstandes gab uns die Gesammtmenge der
Salzsäure zersetzten Bestandtheile. Die salzsaure Auflös
wurde wie die essigsaure auf 500 C. C. verdünnt, so
je 50 C. C. derselben 1 Grm. der ursprünglichen Subs
entsprachen.

I. Analyse der essigsauren Auflösung.

Die qualitative Analyse zeigte, dass die von Ā
lösten Substanzen nur aus kohlensaurem Kalk und koh
saurer Magnesia, mit geringen Mengen von kohlensau
Eisen- und Manganoxydul bestanden. Zu ihrer Ans
schlugen wir folgenden Weg ein:

150—200 C. C. der Lösung, entsprechend 3—4 (
Substanz, wurden mit Schwefelwasserstoff gesättigt
darauf durch vorsichtigen Zusatz von reinem kohlensä
freien Ammon, Eisen und Mangan gefällt. Nach ein
Zeit wurde der Niederschlag abfiltrirt, mit Schwefe
monium und Wasser ausgewaschen, in Salzsäure ge
mit Salpetersäure oxydirt und mit kohlensaurem Na
gefällt. Der erhaltene Niederschlag von Eisenoxyd
kohlensaurem Manganoxydul gesammelt, getrocknet, geg

und gewogen. Das Eisen wurde darin nach dem Wiederauflösen in Salzsäure und Reduction mit Zink maassanalytisch mit übermangansaurem Kali bestimmt. Das Mangan ergab sich aus der Differenz.

Bei einigen Schalsteinen blieb bei der Behandlung dieses Niederschlags mit Salzsäure eine geringe Menge Kieselsäure zurück, die besonders bestimmt und in Rechnung gebracht wurde.

Aus der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit wurde der Kalk mit oxalsaurem Ammon gefällt und als kohlensaurer gewogen. Zur Bestimmung der Magnesia wurde das Filtrat vom oxalsauren Kalk zur Trockne verdunstet, die Ammonsalze durch Glühen verjagt, der gebliebene Rückstand mit wenig Salzsäure aufgenommen, mit Ammon schwach alkalisch gemacht, um die aus dem Porzellan aufgenommene Thonerde und Kieselsäure zu entfernen, filtrirt und im Filtrat die Magnesia mit phosphorsaurem Natron gefällt.

II. Analyse der salzsauren Auflösung.

a. Eisenoxyd, Thonerde, Kieselsäure, Phosphorsäure.

Zur Abscheidung dieser Körper schlugen wir den Weg mit kohlensaurem Baryt ein.

200 C. C. der Lösung, entsprechend 4 Grm. Substanz, wurden unter Zusatz von etwas Salpetersäure bis fast zur Trockne verdunstet, mit Wasser aufgenommen und Thonerde, Eisenoxyd, Phosphorsäure und die geringe Menge der Kieselsäure durch kohlensauren Baryt gefällt. Der durch Decantation mit kaltem Wasser und zuletzt auf dem Filter gründlich ausgewaschene Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst, der Baryt mit Schwefelsäure entfernt und aus dem Filtrat die genannten Körper mit Ammon gefällt. Der Niederschlag getrocknet, geglüht und gewogen. Um in demselben die Menge von Al_2O_3, Fe_2O_3 und SiO_2 zu bestimmen, lösten wir ihn in concentrirter Salzsäure, wobei die SiO_2 zurückblieb. Letztere wurde abfiltrirt, geglüht, gewogen und der durch kohlensaures Natron ausgezogenen hinzuaddirt.

In der salzsauren Auflösung des Niederschlags wurde das gesammte Eisen, nach vorheriger Reduction mit Zink, durch übermangansaures Kali bestimmt.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure wurden 50 C. C. der ursprünglichen Lösung (= 1 Grm. Substanz) mit einem Ueberschuss von molybdänsaurem Ammon gefällt, der Niederschlag mit einer Lösung von Molybdänsäure ausgewaschen, auf dem Filter in Ammon gelöst, und im Filtrat die Phosphorsäure durch schwefelsaure Magnesia gefällt.

Der gesammte, durch BaO, CO_2 erhaltene Niederschlag, minus der darin bestimmten Mengen von SiO_2, Fe_2O_3 und PO_5, gab als Differenz die vorhandene Menge Thonerde.

Zur Ueberzeugung, ob der bei der Behandlung mit rauchender Salzsäure gebliebene Rückstand nur Kieselsäure sei, und nicht etwa geringe Mengen eines selteneren Körpers, wie z. B. Titansäure enthielt, lösten wir denselben in rauchender Flusssäure auf und verdampften zur Trockne. Hierbei blieb nicht der geringste Rückstand, wodurch also der Beweis der Reinheit geliefert war.

b. Mangan.

Die vom kohlensauren Baryt-Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure vom Baryt befreit, und darauf das Mangan mit Schwefelammonium gefällt. Das Schwefelmangan wurde in Salzsäure gelöst, mit kohlensaurem Natron gefällt, geglüht und gewogen.

c. Kalk und Magnesia.

Nachdem die vom Schwefelmangan abfiltrirte Lösung durch Abdampfen concentrirt war, wurde der Kalk mit oxalsaurem Ammon gefällt und als kohlensaurer gewogen.

Zur Bestimmung der Magnesia verdampften wir die Flüssigkeit wieder zur Trockne, verjagten die Ammonsalze durch Glühen, nahmen den gebliebenen Rückstand mit Salzsäure auf, fällten die aus dem Porzellan aufgenommene Thonerde und Kieselsäure mit Ammon und bestimmten im [Fil]trat die Magnesia mit phosphorsaurem Natron.

d. Alkalien.

Zur Bestimmung der Alkalien wurden 100 C. C. der
lzsauren Auflösung (= 2 Grm.) mit reiner Kalkmilch
ısgefällt, der Niederschlag gründlich ausgewaschen, und
ıs dem erhaltenen Filtrat der Kalk mit kohlensaurem
mmon und wenigen Tropfen oxalsauren Ammons ent-
rnt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Trockne ver-
ınstet, sämmtliche Ammonsalze durch Glühen verjagt,
r Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, die
ıs dem Porzellan aufgelöste Kieselsäure und Thonerde,
wie die letzten Spuren von Kalk durch Ammon und
nige Tropfen oxalsauren Ammons entfernt und die Lösung
filtrirt. In der erhaltenen Flüssigkeit waren nur noch
e Alkalien neben Spuren von Magnesia. Die Magnesia
urde durch Abdampfen und Glühen mit Quecksilberoxyd
geschieden, abfiltrirt und das Filtrat, enthaltend die
hloralkalien, in einer gewogenen Platinschale zur Trockne
erdunstet, der Rückstand schwach geglüht und gewogen.

In den meisten Fällen war die erhaltene Menge der
hloralkalien so gering, dass eine quantitative Trennung
icht möglich war, so dass wir uns mit einer qualitativen
rkennung der einzelnen begnügen mussten.

e. Eisenoxydul.

Zur Bestimmung des Eisenoxyduls wurde die ursprüng-
he Substanz genommen. Eine abgewogene Quantität
ırde in Salzsäure bei Luftabschluss gelöst, die Lösung
nreichend verdünnt und das Eisenoxydul durch Maass-
alyse bestimmt.

Die gefundene Menge minus der in der essigsauren
isung enthaltenen Quantität, gab den Eisenoxydulgehalt
r salzsauren Auflösung. Diese Menge auf Oxyd be-
chnet und von dem gefundenen Gesammtgehalt an Oxyd
btrahirt, gab die als Oxyd ursprünglich vorhanden ge-
esene Menge.

f. Kieselsäure.

Wie schon oben angeführt, wurde durch Behandlung
nit kohlensaurem Natron dem von Salzsäure ungelöst ge-

bliebenen Rückstande, die hydratisch abgeschiedene Kieselsäure entzogen. Die alkalische Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, zur Trockne verdunstet, und darauf die Kieselsäure durch Behandlung mit Salzsäure und Wasser abgeschieden. Zu der hier gefundenen Menge wurde die geringe Quantität Kieselsäure hinzuaddirt, die aus der salzsauren Auflösung durch den kohlensauren Baryt gefällt war.

g. Wasser.

Die Bestimmung des Wassers wurde direct ausgeführt. Eine abgewogene Quantität der ursprünglichen Substanz wurde in einer Kugelröhre, durch die ein durch Schwefelfelsäure getrockneter Luftstrom geleitet wurde, geglüht, und die entweichenden Wasserdämpfe in einem gewogenen Chlorcalciumrohr aufgefangen. Es ergab sich so die gesammte Wassermenge des bei 100° getrockneten Minerals. In dem von Salzsäure unlöslich gebliebenen Rückstande wurde ebenfalls durch Glühen einer abgewogenen Menge das etwa noch gebundene Wasser bestimmt, und dieses von der oben gefundenen Quantität subtrahirt Die Differenz gab die Wassermenge der durch Salzsäure zersetzten Bestandtheile.

III. Analyse des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes.

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand wurde mit Schwefelsäure befeuchtet und im Bleiapparat den Dämpfen der Flusssäure so lange ausgesetzt, bis vollständige Zersetzung erreicht war. Die gallertartige Masse wurde zur Trockne verdunstet, geglüht, um alle Schwefelsäure zu ent fernen und darauf in Salzsäure gelöst. Aus der klaren Lösung wurde mit Ammon die Thonerde und das Eisenoxyd gefällt. Der zuerst durch Decantation zuletzt auf dem Filter ausgewaschene Niederschlag wurde getrocknet, geglüht und gewogen. In den Fällen, wo der Eisengehalt irgend wie erheblich war, wurde das Eisen durch Titrirung besonders bestimmt. Das Filtrat von der Thonerde wurde zur Trockne verdunstet, und durch wiederholtes Glühen *mit Salmiak* sämmtliche Alkalien in Chlormetalle ver-

ndelt. Nachdem darauf die geringen Spuren von Magsia durch Behandlung mit Quecksilberoxyd abgeschieden ren (Kalk war nicht zugegen), wurde die Lösung der kalien in einer gewogenen Platinschale zur Trockne vermstet und der Rückstand geglüht und gewogen.

Die Trennung von Kali und Natron führten wir wie wöhnlich mit Platinchlorid aus und berechneten aus der haltenen Menge des metallischen Platins das Kali.

Die Kieselsäure wurde in allen Fällen hier aus dem erluste bestimmt.

IV. Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes schlugen ir den von List, bei der Analyse der Taunusschiefer, efolgten Weg ein (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, g. 189). Wenigstens 3—4 Grm. schwere Stücke wurden it Wasser ausgekocht, bis keine Luftblasen mehr aufiegen, darauf längere Zeit noch mit dem Wasser in Behrung gelassen, nochmals gekocht und sodann, nachdem e bis zur Temperatur der Luft erkaltet waren, an einem inen Haar aufgehängt und im Wasser gewogen. Die ücke mit dem Haar wurden darauf bei 100° getrocknet nd nun erst das absolute Gewicht bestimmt, da sich ährend des Kochens oft kleine Stückchen ablösten.

Analyse der verschiedenen Schalsteine.

1. *Grüner Schalstein mit eingesprengten Krystallen von Oligoklas, von Balduinstein, Amt Diez.* (Neubauer.)

Specifisches Gewicht 2,800.

I. 10 Grm. Substanz bei 100° längere Zeit getrocknet, urden mit Ā vollkommen ausgezogen. Der Rückstand i 100° getrocknet wog 8,178 Grm.

10,000
8,178
1,822 Grm. in Lösung gleich 18,22 p. C.

Die Lösung wurde auf 500 C. C. verdünnt und davon 200 C. C. gleich 4 Grm. Substanz, zur Analyse genommen.

4 Grm. lieferten $Mn_3O_4 + Fe_2O_3 = 0,0540$ Grm. = 1,370 p. C. Das Eisen wurde durch Titrirung bestimmt; Es ergab sich 0,0259 Grm. FeO = 0,6575 p. C.

Daraus berechnet sich:

$FeO, CO_2 = 1,043$ p. C.
$MnO, CO_2 = 0,824$ „

4 Grm. lieferten 0,6413 Grm. CaO, CO_2, entsprechend 16,032 p. C. CaO, CO_2.

4 Grm. lieferten 0,0362 Grm. $_2MgO + PO_5$, entsprechend 0,632 p. C. MgO, CO_2.

In der essigsauren Lösung wurden also gefunden:

$CaO, CO_2 = 16,032$
$MgO, CO_2 = 0,632$
$FeO, CO_2 = 1,043$
$MnO, CO_2 = 0,824$
18,531 p. C. für 18,22 p. C.

II. Der Rückstand von I. wurde mit Salzsäure ausgezogen. Der ausgewaschene Rückstand mit kohlensaurem Natron gekocht, getrocknet und gewogen.

10 Grm. Substanz liessen in Salzsäure und kohlensaurem Natron unlösliche Masse 3,6332 Grm. gleich 36,332 p. C.

Durch Salzsäure wurden demnach zersetzt:

8,178 Grm.
3,633 „
4,545 Grm. gleich 45,45 p. C.

4 Grm. Substanz lieferten mit BaO, CO_2 gefällt Fe_2O_3, Al_2O_3, SiO_2 gleich 0,8621 Grm., gleich 21,552 p. C.

Dieser Niederschlag mit Salzsäure ausgezogen, hinterliess 0,0291 Grm. SiO_2 gleich 0,727 p. C.

Durch Auskochen mit NaO, CO_2 wurden für 10 Grm. Substanz 1,420 Grm. SiO_2 gleich 14,20 p. C. gefunden.

Dazu die obige Menge 0,727 p. C. addirt, giebt den Gehalt der durch Salzsäure zersetzten Bestandtheile an SiO_2 gleich 14,927 p. C.

In 1 Grm. Substanz wurde der ganze Eisengehalt der salzsauren Lösung bestimmt und gefunden 11,879 p. C. Fe_2O_3.

In 2,296 Grm. ursprünglicher Substanz wurde der ganze Oxydulgehalt durch Titrirung bestimmt und darin gefunden 0,1912 Grm. gleich 8,327 p. C.

Geht ab für die essigsaure Lösung gleich	0,6575 „
Bleibt für die salzsaure Auflösung gleich	7,6795 p. C.

7,6795 Grm. FeO gleich 8,532 Grm. Fe_2O_3.

Der ganze Gehalt der salzs. Auflösung gleich	11,879 p. C.
Als Oxydul vorhanden gleich	8,532 „
Bleibt als Oxyd gleich	3,347 p. C.
Der ganze Gehalt an Fe_2O_3, Al_2O_3 und SiO_2 =	21,552 p. C.
Davon ab SiO_2 und Fe_2O_3 gleich	12,606 „
Gibt Al_2O_3 gleich	8,946 p. C.

Das Filtrat vom Niederschlage eurch BaO, CO_2 lieferte 0,6052 Grm. 2MgO, PO_5 gleich 5,490 p. C. MgO.

In 0,550 Grm. Substanz wurden 0,0256 Grm. HO gefunden, entsprechend 4,65 p. C.

In der salzsauren Auflösung wurden also zusammen 45,039 für 45,45 p. C. gefunden.

III. Der unlösliche Rückstand gleich 3,6332 Grm. gleich 36,332 p. C.

1,3361 Grm. mit Fluorwasserstoffsäure zersetzt, gab mit Ammon 0,2684 Grm. Al_2O_3 mit Spuren von Eisen. Macht auf 36,332 Grm. berechnet 7,299 p. C.

Kalk und Magnesia waren nicht zugegen.

Das Filtrat lieferte 0,3370 Grm. Chloralkalien gleich 9,164 Grm. und diese 0,042 Grm. Platin.

0,042 Grm. Platin entsprechen 0,0316 Grm. KaCl gleich 0,858 p. C.

KaCl + NaCl = 9,164 Grm.
ab KaCl = 0,858 „ = 0,548 Grm. KaO.

bleibt NaCl = 8,306 Grm. = 4,404 Grm. NaO.

0,295 Grm. Rückstand lieferten 0,004 Grm. HO gleich 0,498 p. C.

Der ganze Rückstand betrug	36,332
Ab Al_2O_3, KaO, NaO, HO gleich	12,743
Bleibt für SiO_2 gleich	23,589 p. C.

Zusammenstellung.

Durch Essigsäure zersetzbarer Antheil	gleich	18,531
„ Salzsäure „ „	gleich	45,039
Rückstand		99,902

Essigs. Auflösung.		Salzs. Auflösung.		Rückstand.	
CaO, CO_2	16,032	Al_2O_3	8,946	KaO	0,548
MgO, CO_2	0,632	Fe_2O_3	3,347	NaO	4,404
FeO, CO_2	1,043	FeO	7,679	Al_2O_3	7,299
MnO, CO_2	0,824	MgO	5,490	HO	0,492
	18,531	SiO_2	14,927	SiO_2	23,589
		HO	4,650	MgO	Spur
		MnO, PO_5	Spuren		36,332
			45,039		

1. Die essigsaure Auflösung auf 100 berechnet gie

CaO, CO_2	86,519
MgO, CO_2	3,406
FeO, CO_2	5,628
MnO, CO_2	5,628
MnO, CO_2	4,447
	100,000

2. Die salzsaure Auflösung auf 100 berechnet gie

		O.	
Al_2O_3	19,863	9,296	11,525
Fe_2O_3	7,434	2,229	
FeO	17,049	3,782	8,511
MgO	12,189	4,729	
SiO_2	33,142	17,232	
HO	10,328	9,170	
	100,000		

3. Der Rückstand auf 100 berechnet giebt:

		O.		Verhältniss.	
KaO	1,508	0,256	3,387	1	2
NaO	12,122	3,131			
Al_2O_3	20,089	9,403		2,8	6
HO	1,354	1,203			
SiO_2	64,927	33,562		9,9	20
	100,000				

4. Das von Salzsäure zerlegte Silicat mit dem Rü stande zusammen berechnet:

		In 100.	O.	
KaO	0,548	0,673	0,144	6,394
NaO	4,404	5,413	1,398	
FeO	7,679	9,437	2,096	
MgO	5,490	6,746	2,756	
Al_2O_3	16,245	19,964	9,345	10,579
Fe_2O_3	3,347	4,114	1,234	
SiO_2	38,516	47,334	24,599	
HO	5,142	6,319	5,619	
	81,371	100,000		

Aus dieser Analyse ergiebt sich, dass die essigsaure flösung einen mit FeO, MnO und MgO verunreinigten lkspath enthält.

Die salzsaure Auflösung scheint uns ein chloritartiges icat zu enthalten, Ein Theil des Eisenoxyduls ist hier Oxyd übergegangen und verschwindet bei fortschreiten-r Zersetzung fast gänzlich, wie wir aus den Analysen r folgenden weiter zersetzten Schalsteine sehen werden. i einigen lässt sich der dadurch entstandene Rotheisen-ein schon durch's Auge erkennen.

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand hat in seiner usammensetzung die grösste Aehnlichkeit mit dem Oli-oklas und ist daher als solcher anzusehen.

Der Oligoklas entspricht nahehin der Formel:

$$2(Al_2O_3, 3SiO_2) + 2NaO, 3SiO_2.$$

Das Sauerstoffverhältniss ist demnach:

$$RO = 2.\ R_2O_3 = 6.\ SiO_2 = 18.$$

Unsere Analyse hat ergeben:

$$RO = 2.\ R_2O_3 = 6.\ SiO_2 = 20.$$

Folgende Zusammenstellung mag den weiteren Beweis fern.

	Gefunden.	Berechnet.	Oligoklas von Kimito-Finnland.	Oligoklas v. Hammond.
SiO_2	64,927	62,81	63,80	63,50
Al_2O_3	20,089	23,12	21,31	20,29
KaO, NaO	13,630	14,06	14,49	15,01
HO	1,354			1,23
	100,000	100,00	99,60	100,03

In diesem Schalstein fand Fried. Sandberger einen ziemlich grossen, in Zersetzung begriffenen Krystall, der sich uns durch die Analyse als Labradorit zeigte.

Die Analyse ergab (Dollfus):

SiO_2	52,974	27,504		6,3
Al_2O_3	25,439	11,907	13,01	3
Ee_2O_3	3,708	1,112		
CaO	9,858	2,816	4,365	1
KaO	2,118	0,359		
NaO	4,610	1,190		
HO	1,397			
	100,000			

Das Sauerstoffverhältniss 6 : 3 : 1 führt zur F
des Labradorits.

Demnach ergiebt sich:

	Berechnet.	Gefunden.
SiO_2	53,7	52,974
R_2O_3	29,7	29,147
RO	16,6	16,586

Aehnliche mehr oder weniger zersetzte Labra
sind schon früher im Diabas-Porphyr vom Harz, im
delsteinporphyr von Oberstein, im Diorit von den Vo
u. s. w. gefunden, analysirt und beschrieben. (S.
melsberg Handwörterbuch 5. Supplement, pag. 154

No. II. Schalstein von Fleisbach, Amt Herborn. (Neubaue

Die Zersetzung weiter fortgeschritten als bei
Neben dem Netz von Kalkspathadern lässt sich die i
setzung begriffene chloritartige Masse und der Uebe
des FeO in Rotheisenstein deutlich erkennen.

Specifisches Gewicht 2,726.

I. 10 Grm. Substanz, mit Essigsäure ausgezoge
ferten Rückstand 3,524 Grm. gleich 35,24 p. C. In L
befanden sich also 10,000
3,524
6,476 = 64,76 p. C.

200 C. C. gleich 4 Grm. lieferten 0,0127 Grm.
$+ Mn_3O_4$.

Das Eisen durch Titrirung bestimmt ergab:

$FeO, CO_2 = 0,140$ p. C.
$MnO, CO_2 = 0,332$ „

200 C. C. gleich 4 Grm. lieferten 2,5182 Grm. Ca(
gleich 62,955 p. C.

200 C. C. gleich 4 Grm. lieferten 0,057 Grm. 2M
PO_5 gleich 1,075 p. C. MgO, CO_2.

Die essigsaure Auflösung enthält also:

FeO, CO_2	0,140
MnO, CO_2	0,332
CaO, CO_2	62,955
MgO, CO_2	1,075
	64,502 für 64,76 p. C.

II. Der Rückstand mit Salzsäure und kohlensaurem ...tron ausgekocht lieferte 2,570 Grm. Rückstand gleich ...,7 p. C.

Durch Abdampfen der kohlensauren Natronlösung ...rden erhalten 0,2888 Grm. SiO_2 gleich 2,888 p. C.

200 C. C. gleich 4 Grm. Substanz mit BaO, CO_2 gefällt ...ferten Fe_2O_3, Al_2O_3, SiO_2 und $PO_5 = 0{,}1798 = 4{,}495$ p. C.

Der Niederschlag mit Salzsäure behandelt hinterliess ...087 Grm. SiO_2 gleich 0,217 p. C. Diese zu der obigen ...dirt giebt 3,105 p. C. SiO_2.

Das Eisen in der Lösung titrirt gab 1,658 p. C. Fe_2O_3.

1,4034 Grm. der ursprünglichen Substanz enthielten ...0897 Grm. FeO gleich 0,640 p. C. FeO
Ab für die essigsaure Auflösung gleich 0,087 „
Bleibt für die salzs. Auflösung gleich 0,553 p. C. FeO

0,553 p. C. FeO entsprechen 0,614 Grm. Fe_2O_3. Als ...yd war also in der salzsauren Lösung enthalten:

1,658
0,614
1,044 p. C. Fe_2O_3 und 0,553 p. C. FeO.

Die PO_5 wurde in 1 Grm. Substanz besonders bestimmt. ...s ergab sich 0,0052 Grm. $2MgO, PO_5$ gleich 0,333 p. C. PO_5.

Der ganze Niederschlag vom $BaO, CO_2 =$ 4,495 p. C.

$$\text{Davon ab} \left\{ \begin{array}{l} SiO_2 = 0{,}217 \\ PO_5 = 0{,}333 \\ Fe_2O_3 = 1{,}658 \end{array} \right\} = 2{,}208 \text{ „}$$

Bleibt für die $Al_2O_3 = 2{,}287$ p. C.

0,6343 Grm. ursprüngliche Substanz lieferten Wasser ...leich 0,014 Grm. gleich 2,207 p. C.

0,199 Grm. des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes ...aben 0,0071 Grm. HO, gleich 0,917 p. C.

Für das durch Salzsäure zerlegte Silicat bleibt also ...n Wasser:

2,207 p. C.
0,917 „
1,290 p. C. HO.

200 C. C. = 4 Grm. lieferten 0,1302 Grm. $2MgO, PO_5$ = 1,170 p. C. MgO.

III. Der von Salzsäure ungelöst gelassene Rückstan betrug 2,57 Grm. = 25,700 p. C.

1,2405 Grm. mit Fluorwasserstoffsäure zersetzt lieferte 0,3978 Grm. Al_2O_3 = 8,257 p. C.

1,2405 Grm. lieferten Chloralkalien 0,1755 Grm. Diese gaben 0,0809 Grm. Platin = 0,0609 Grm. KaCl = 0,0384 Grm. KaO = 0,797 p. C. Kali.

0,1755 Grm. KaCl + NaCl
0,0609 Grm. KaCl

bleibt 0,1146 Grm. NaCl = 0,060749 Grm. NaO = 1,25 p. C. NaO.

0,199 Grm. Rückstand gaben HO = 0,0071 = 0,917 p.

Der ganze Rückstand betrug 25,700 p. C.

Davon ab:			
KaO	= 0,797	= 11,229 „	
NaO	= 1,258		
Al_2O_3	= 8,257		
HO	= 0,917		
	Bleibt SiO_2	= 14,471 p. C.	

Zusammenstellung.

Durch Essigsäure zersetzbarer Antheil	= 64,502
Durch Salzsäure „ „	= 9,779
Rückstand	= 25,700
	99,981

Essigs. Auflösung.		Salzs. Auflösung.		Rückstand.	
FeO, CO_2	0,140	SiO_2	3,105	Al_2O_3	8,257
MnO, CO_2	0,332	Fe_2O_3	1,044	NaO	1,258
CaO, CO_2	62,955	Al_2O_3	2,287	KaO	0,797
MgO, CO_2	1,075	FeO	0,553	SiO_2	14,471
	64,502	MgO	1,170	HO	0,917
		PO_5	0,330		25,700
		HO	1,290		
			9,779		

1. Die essigsaure Auflösung auf 100 berechnet:

FeO, CO_2	0,217
MnO, CO_2	0,514
CaO, CO_2	97,602
MgO, CO_2	1,667
	100,000

2. Die salzsaure Auflösung auf 100 berechnet:

		O.	
SiO_2	31,742	16,48	
Fe_2O_3	10,673	3,20	14,14
Al_2O_3	23,379	10,94	
FeO	5,654	1,26	6,04
MgO	11,961	4,78	
PO_5	3,404	1,91	
HO	13,187	11,72	

3. Der Rückstand auf 100 berechnet:

Al_2O_3	32,128	15,039	
NaO	4,894	1,284	1,81
KaO	3,102	0,526	
HO	3,568	3,171	
SiO_2	56,308	29,235	
	100,000		

4. Das durch Salzsäure zerlegbare Silicat mit dem Rückstande zusammen berechnet:

		In 100.	O.	
SiO_2	17,576	49,533	25,757	
Fe_2O_3	1,044	2,943	0,882	12,97
Al_2O_3	10,544	29,716	12,088	
FeO	0,553	1,559	0,346	
MgO	1,170	3,297	1,317	2,959
KaO	0,797	2,247	0,381	
NaO	1,258	3,546	0,915	
PO_5	0,333	0,938	0,528	
HO	2,207	6,221	5,529	
	35,482	100,000		

No. III. Kalkschalstein von Limburg. (Dollfus.)

Dem vorigen ähnlich. Ein starkes Netz von Kalkspathadern, in dessen Maschen der gebildete Rotheisenstein sehr deutlich zu erkennen ist.

Spec. Gewicht 2,748.

I. 10,8695 Grm. Substanz wurden mit Essigsäure ausgezogen und auf 350 C. C. verdünnt.

Der gebliebene Rückstand wog 5,7615 Gramm gleich 53,006 p. C.

Die essigsaure Lösung enthielt also 100,000
53,006
46,994 p. C.

150 C. C. gaben Eisenoxyd und Mangan gleich 0,0886 Gramm.

Darin das Eisen durch Maassanalyse bestimmt, gab:

$FeO,CO_2 = 0,874$ p. C.
$MnO,CO_2 = 0,144$. „

150 C. C. gaben 2,0353 Grm. CaO,CO_2 gleich 43,691 p.C.

150 C. C. gaben 0,0834 Grm. $2MgO,PO_5$ gleich 1,414 p.C. MgO,CO_2.

Durch Essigsäure wurden also zersetzt:

$FeO,CO_2 = 0,874$
$MnO,CO_2 = 0,144$
$CaO,CO_2 = 43,691$
$MgO,CO_2 = 1,414$

46,123 p. C. für 46,994.

II. Der Rückstand von I. mit Salzsäure und darauf mit kohlensaurem Natron behandelt, lieferte Rückstand 2,9636 Grm. gleich 27,266 p. C. Die Lösung wurde auf 350 C. C. verdünnt.

Durch Salzsäure wurden also zersetzt:

53,006
27,266

25,740 p. C.

Die kohlensaure Natronlösung zur Trockne verdunstet gab Kieselsäure 0,5527 gleich 5,085 p. C. SiO_2.

150 C. C. lieferten Fe_2O_3, Al_2O_3, SiO_2 und PO_5 gleich 0,7731 Grm.

Mit Salzsäure behandelt blieb SiO_2 gleich 0,0621 gleich 1,062 p. C. Diese Menge zu der obigen addirt giebt 6,14[illegible] p. C. SiO_2.

In 50 C. C. wurde die Phosphorsäure bestimmt. E[illegible] ergab sich 0,0405 Grm. $2MgO,PO_5$ gleich 1,67 p. C. PO_5

Das Eisen wurde maassanalytisch bestimmt. Er ergab sich FeC gleich 1,869 p. C., Al_2O_3 gleich 0,671 p. C., Fe_2O gleich 11,021 p. C.

150 C. C. lieferten 0,0552 Grm. CaO,CO_2 gleich 0,66 p. C. CaO.

250 C. C. lieferten 0,3192 Grm. $2MgO_2$ PO_5 gleich 2,46 p. C. MgO.

0,8159 Grm. der ursprünglichen Substanz gaben Wasser 0,0175 Grm. gleich 2,145 p. C.

0,471 Grm. des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes gaben Wasser 0,0096 Grm. gleich 0,555 p. C.

2,145
0,555
1,590 p. C. HO für das durch Salzsäure zerlegbare Silicat.

Zusammen wurden in der salzsauren Auflösung 26,085 für 25,74 p. C. gefunden.

III. Der in Salzsäure unlösliche Rückstand betrug von 10,8695 Grm. gleich 2,9636 Grm. gleich 27,266 p. C.

0,9364 Grm. desselben lieferten 0,1961 Grm. Fe_2O_3 und Al_2O_3. Darin das Eisenoxyd titrirt ergab 0,0324 Grm. gleich 0,943 p. C. Fe_2O_3. Bleibt also Thonerde 0,1637 Grm. gleich 4,766 p. C.

0,9364 Grm. gaben Chloralkalien 0,1854 Grm. An metallischem Platin wurde erhalten 0,0653 Grm., entsprechend 0,0416 Grm. KaCl gleich 0,02628 Grm. KaO gleich 0,765 p. C. KO.

0,1854 Grm. NaCl + KaCl
0,0416 „ KaCl
0,1438 Grm. NaCl gleich 2,219 p. C. NaO.

0,471 Grm. lieferten Wasser gleich 0,0096 Grm. gleich 0,555 p. C.

Der ganze Rückstand gleich 27,266 p. C., davon ab
$KaO, NaO, Al_2O_3, Fe_2O_3, HO$ = 9,248 „
Bleibt 18,018 p. C. SiO_3.

Zusammenstellung.

Durch Essigsäure zersetzbarer Antheil	=	46,123
„ Salzsäure „ „	=	26,085
Rückstand	=	27,266
		99,474

Essigs. Auflösung.		Salzs. Auflösung.		Rückstand.	
CaO,CO_2	43,691	Fe_2O_3	11,021	Fe_2O_3	0,943
MgO,CO_4	1,414	Al_2O_3	0,671	Al_2O_3	4,766
FeO,CO_2	0,874	FeO	1,864	KaO	0,765
MnO,CO_2	0,144	MgO	2,460	NaO	2,219
	46,123	CaO	0,663	SiO_2	18,018
		PO_5	1,670	HO	0,555
		SiO_2	6,146		27,266
		HO	1,590		
		Spuren v. Mangan			
			26,085		

1. Die essigsaure Auflösung auf 100 berechnet gi

CaO,CO_2	94,713
MgO,CO_2	3,070
FeO,CO_2	1,904
MnO,CO_2	0,313
	100,000

2. Die salzsaure Auflösung auf 100 berechnet:

		O.		
Fe_2O_3	42,226	12,67	13,87	3
Al_2O_3	2,570	1,20		
FeO	7,218	1,60		
MgO	9,425	3,77	6,09	1
CaO	2,540	0,72		
PO_5	6,391	3,58		
SiO_2	23,548	12,24		2
HO	6,082	5,40		1
	100,009			

3. Der unlösliche Rückstand auf 100 berechnet:

		O.		
Fe_2O_3	3,458	1,037	9,218	4,7
Al_2O_3	17,479	8,181		
KaO	2,805	0,476	1,967	1
NaO	8,138	1,491		
SiO_2	66,085	34,311		17,5
HO	2,035	1,808		
	100,000			

4. Das durch Salzsäure zerlegbare Silicat mit d Rückstande zusammen berechnet:

			O.
Fe_2O_3	11,964	22,424	6,727
FeO	1,864	3,493	1,164
Al_2O_3	5,437	10,189	4,769
MgO	2,462	4,615	1,844
CaO	0,663	1,243	0,355
PO_5	1,670	3,131	1,755
KaO	0,765	1,434	0,242
NaO	2,219	4,159	1,072
SiO_2	24,164	45,291	23,515
HO	2,145	4,011	3,574
	53,353	100,000	

No. IV. Schalstein aus der Grube Molkenborn bei Ranzenbach, Amt Dillenburg. (Dollfus.)

Dieser Schalstein ist von röthlich-violetter Farbe und enthält Kalkspath aderig und drusig eingesprengt.

Specifisches Gewicht 2,764.

I. 10 Grm. Substanz wurden mit Essigsäure ausgezogen und liessen 5,6695 Grm. Rückstand gleich 56,697 p. C.

In Lösung befanden sich also 10,000
5,669
4,331 Grm. = 43,310 p. C.

200 C. C. gaben 0,0095 Grm. Eisenoxyd, darin das Eisen titrirt gab 0,344 p. C. FeO, CO_2.

200 C. C. lieferten CaO, CO_2 gleich 1,6955 gleich 42,387 p. C.

200 C. C. lieferten $2MgO, PO_5$ gleich 0,032 gleich 0,603 p. C. MgO, CO_2.

Durch Essigsäure wurden also zerlegt:

CaO, CO_2 = 42,387
MgO, CO_2 = 0,603
FeO, CO_2 = 0,344
43,334 für 43,310 p. C.

II. Der Rückstand von der Essigsäure mit Salzsäure behandelt, darauf mit kohlensaurem Natron ausgekocht, lieferte 4,2597 Grm. gleich 42,597 p. C. Rückstand.

In Lösung waren also 5,669
4,259
1,410 Grm.

Durch Abdampfen der kohlensauren Natronlösung wurden erhalten 0,3828 Grm. SiO_2 gleich 3,828 p. C.

200 C. C. der salzsauren Auflösung mit BaO, CO_2 gefällt lieferten Fe_2O_3, PO_5 und Al_2O_3 gleich 0,3047 Grm. gleich 7,617 p. C.

Darin das Eisen titrirt gab 0,20514 Fe_2O_3 gleich 5,128 p. C.

Die PO_5 in 50 C. C. gab 0,0054 Grm. $2MgO, PO_5$ gleich 0,346 p. C. PO_5.

Der ganze Niederschlag vom BaO,CO_2 betrug:

7,617 p. C., davon ab:

$$\left.\begin{array}{l} Fe_2O_3 = 5{,}128 \\ PO_5 = 0{,}346 \end{array}\right\} = 5{,}474$$

= 2,143 p. C. Thonerde.

200 C. C. gaben $2MgO,PO_5$ 0,0719 Grm. gleich 0,646 p. C. MgO.

0,929 Grm. Substanz gaben HO = 0,0191 = 2,075 p. C.
0,7093 Grm. Rückstand gaben HO = 0,0250 = 1,501 „

Bleibt für das durch Salzsäure zerlegbare Silicat = 0,574 p. C.

III. Der von Salzsäure gebliebene Rückstand betrug 4,2597 Grm. gleich 42,597 p. C.

0,864 Grm. lieferten Al_2O_3,Fe_2O_3 gleich 0,211.

Darin das Eisen titrirt gab Eisen 0,0313 Grm., bleibt für Thonerde 0,1798 Grm.

Macht Fe_2O_3 = 1,543 p. C.
Al_2O_3 = 8,864 „

0,864 Grm. lieferten Chloralkalien 0,1257 Grm.

Diese gaben Platin 0,1080 gleich 0,0814 Grm. KaCl gleich 0,0514 Grm. KaO gleich 2,535 p. C. KaO.

0,1257 NaCl + KaCl
0,0814 NaCl

= 0,0443 NaCl = 0,02349 Grm. NaO = 1,158 p. C.

0,7093 Grm. lieferten Wasser gleich 0,025 gleich 1,501 p. C.

Der ganze Rückstand betrug	42,597	p. C., davon ab
Al_2O_3, Fe_2O_3, KaO, NaO, HO gleich	15,601	„
Bleibt Al_2O_3 gleich	26,996	p. C.

Zusammenstellung.

Durch Essigsäure zersetzbarer Antheil =	43,423
„ Salzsäure „ „ =	12,666
Rückstand =	42,597
	98,686

Essigs. Auflösung.		Salzs. Auflösung.		Rückstand.	
CaO, CO_2	42,387	Fe_2O_3	5,128	Al_2O_3	8,864
MgO, CO_2	0,603	Al_2O_3	2,144	Fe_2O_3	1,543
FeO, CO_2	0,344	PO_5	0,346	KaO	2,535
	43,334	MgO	0,646	NaO	1,158
		SiO_2	3,828	SiO_2	26,996
		HO	0,574	HO	1,501
			12,666		42,597

1. Die essigsaure Auflösung auf 100 berechnet:

CaO, CO_2	97,613
MgO, CO_2	1,388
FeO, CO_2	0,999
	100,000

2. Die salzsaure Auflösung auf 100 berechnet:

		O.		
Fe_2O_3	40,486	12,14	20,06	9,83
Al_2O_3	16,928	7,92		
PO_5	2,731	1,53		
MgO	5,100	2,04		1
SiO_2	30,223	15,71		7,7
HO	4,532	4,02		1,9
	100,000			

3. Der Rückstand auf 100 berechnet:

		O.		
Al_2O_3	20,809	9,74	10,82	6,3
Fe_2O_3	3,622	1,08		
KaO	5,952	1,01	1,71	1
NaO	2,718	0,70		
SiO_2	63,375	32,95		19,2
HO	3,524	3,13		1,8
	100,000			

4. Das durch Salzsäure zerlegbare Silicat mit dem Rückstande zusammen berechnet:

		In 100.			
Al_2O_3	11,008	19,919	9,324	12,945	7,2
Fe_2O_3	6,671	12,072	3,621		
KaO	2,535	4,587	0,778	1,786	1
NaO	1,158	2,095	0,541		
PO_5	0,346	0,627	0,351		
MgO	0,646	1,169	0,467		
SiO_2	30,824	55,776	28,958		16,2
HO	2,075	3,755	3,337		1,9
	55,263	100,000			

No. IV. Schalstein von Bergerbrücke bei Oberbrecken, Amt Limburg. (Dollfus.)

Die Farbe dieses Schalsteins war gelb. Kalkspath liess sich ziemlich deutlich erkennen. Von den bis jetzt

untersuchten war bei diesem die Zersetzung am wenigsten weit fortgeschritten; der unlösliche Rückstand betrug noch 77 p. C.

Specifisches Gewicht 2,637.

I. 10 Grm. wurden mit Essigsäure ausgezogen. Es hinterblieb 8,2945 Grm. Rüekstand gleich 82,945 p. C.

In Lösung befanden sich also:

$$\begin{array}{r} 10{,}0000 \\ 8{,}2945 \\ \hline 1{,}7055 \end{array} \text{ Grm.} = 17{,}055 \text{ p. C.}$$

200 C. C. der Lösung gaben 0,0095 Grm. Eisenoxyd gleich 0,00929 Grm. FeO, gleich 0,376 p. C. FeO,CO_2.

200 C. C. Lösung gaben 0,6492 Grm. CaO,CO_2 gleich 16,23 p. C. CaO,CO_2.

200 C. C. Lösung gaben 0,0082 Grm. $2MgO,PO_5$ gleich 0,152 p. C. MgO,CO_2.

Durch Essigsäure waren also zerlegt:

$$\begin{array}{lr} FeO,CO_2 = & 0{,}376 \\ CaO,CO_2 = & 16{,}230 \\ MgO,CO_2 = & 0{,}152 \\ \hline & 16{,}758 \end{array} \text{ für } 17{,}55 \text{ p. C.}$$

II. Der Rückstand von der Essigsäure mit Salzsäure und darauf mit kohlensaurem Natron behandelt, lieferte Rückstand 7,6804 Grm. gleich 76,804 p. C.

Die Lösung enthielt also 82,945 — 76,804 = 6,141 p. C.

200 C. C. der Lösung zur Trockne verdunstet lieferten 0,0086 Grm. Kieselsäure gleich 0,215 p. C.

Durch Verdampfen der kohlensauren Natronlösung wurde 0,178 Grm. Kieselsäure erhalten gleich 1,78 p. C.

1,78 p. C. + 0,215 p. C. macht 1,995 p. C. Kieselsäure.

200 C. C. gaben mit BaO,CO_2 gefällt 0,0965 Grm. Fe_2O_3, Al_2O_3, SiO_2 und PO_5.

Der Niederschlag hinterliess beim Behandeln mit Salzsäure 0,0010 Grm. SiO_2 gleich 0,025 p. C. Diese SiO_2 zu der obigen addirt giebt 2,020 p. C. SiO_2.

100 C. C. der Lösung lieferten 0,0113 Grm. $2MgO,PO_5$ gleich 0,00724 Grm. PO_5. Macht auf 4 Grm. Substanz 0,01448 Grm. PO_5 gleich 0,362 p. C. PO_5.

Das Eisen wurde maassanalytisch bestimmt; es ergab sich 0,04312 Grm. Fe_2O_3 gleich 1,078 p. C. Fe_2O_3.
Der ganze Niederschlag vom BaO,CO_2 = 0,0965
Davon ab Fe_2O_3,PO_5 und SiO_2 gleich 0,0585
Bleibt für Al_2O_3 = 0,0380 = 0,947 p. C.

200 C. C. Lösung gaben 0,0081 Mangan gleich 0,202 p. C. Mn_3O_4.

200 C. C. Lösung gaben 0,0452 Grm. CaO,CO_2 gleich 0,632 p. C. CaO.

200 C. C. Lösung gaben 0,0166 Grm. $2MgO,PO_5$ gleich 0,149 p. C. MgO.

100 C. C. Lösung gaben 0,0075 Grm. NaCl + KaCl = KaO + NaO gleich 0,215 p. C.

0,7615 Grm. Substanz gaben 0,0208 Grm. Wasser = 2,731 p. C.

0,7008 Grm. des unlöslichen Rückstandes gaben 0,0207 Grm. Wasser gleich 2,268 p. C.

Bleibt also Wasser für das durch Salzsäure zerlegbare Silicat 0,463 p. C.

Im Ganzen wurde also in der salzsauren Auflösung 6,068 p. C. statt 6,141 p. C. gefunden.

III. Der in Salzsäure unlösliche Rückstand betrug 7,6804 Grm. gleich 76,804 p. C.

0,7008 Grm. lieferten 0,1458 Grm. $Fe_2O_3 + Al_2O_3$. Das Eisen wurde titrirt; es ergab sich 0,01448 Grm. Fe_2O_3 = 1,587 p. C.

Bleibt also Thonerde 0,1459 — 0,01448 gleich 0,13142 gleich 14,403 p. C. Al_2O_3.

0,7008 Grm. gaben 0,1285 Grm. NaCl + KaCl. Daraus wurde Platin erhalten 0,0754 Grm. gleich 0,05682 Grm. KaCl gleich 0,03599 Grm. KaO gleich 3,934 p. C.

0,12850 NaCl + KaCl
0,05682

bleibt 0,07168 Grm. NaCl gleich 4,164 p. C. NaO.

0,7008 Grm. gaben 0,0207 Grm. Wasser = 2,268 p. C.

Der ganze Rückstand betrug 76,804 p. C. Davon ab Al_2O_3,Fe_2O_3,KaO,NaO,HO, gleich 26,356 „
Bleibt für SiO_2 gleich 50,448

Zusammenstellung.

Durch Essigsäure zersetzbarer Antheil	=	16,758
„ Salzsäure „ „	=	6,068
Rückstand	=	76,804
		99,630

Essigs. Auflösung.		Salzs. Auflösung.		Rückstand.	
CaO, CO_2	16,230	Fe_2O_3	1,078	Al_2O_3	14,403
MgO, CO_2	0,152	Al_2O_3	0,947	Fe_2O_3	1,587
FeO, CO_2	0,376	Mn_2O_3	0,202	KaO	3,934
	16,758	CaO	0,632	NaO	4,164
		MgO	0,149	SiO_2	50,448
		KaO, NaO	0,215	HO	2,268
		PO_5	0,362		76,804
		SiO_2	2,020		
		HO	0,463		
			6,068		

1. Die essigsaure Auflösung auf 100 berechnet giebt

CaO, CO_2	96,849
MgO, CO_2	0,906
FeO, CO_2	2,245
	100,000

2. Die salzsaure Auflösung auf 100 berechnet:

		O.
Fe_2O_3	17,765	5,329
Al_2O_3	15,606	7,305
Mn_3O_4	3,329	0,928
CaO	10,415	2,975
MgO	2,455	0,987
KaO, NaO	3,545	0,601
PO_5	5,965	3,343
SiO_2	33,291	17,284
HO	6,631	5,892
	100,000	

3. Der unlösliche Rückstand auf 100 berechnet:

		O.		
Al_2O_3	18,752	8,776	9,395	4,1
Fe_2O_3	2,065	0,619		
KaO	5,122	0,870	2,270	1
NaO	5,421	1,400		
SiO_2	65,688	33,105		14,5
HO	2,952	2,624		1
	100,000			

4. Das durch Salzsäure zerlegbare Silicat mit dem Rückstande zusammen berechnet:

		In 100.		
Fe_2O_3	2,665	3,217	0,963	9,633
Al_2O_3	15,350	18,522	8,670	
Mn_3O_4	0,202	0,244	0,068	
CaO	0,632	0,763	0,212	2,429
MgO	0,149	0,179	0,071	
KaO	4,149	5,006	0,850	
NaO	4,164	5,024	1,296	
SiO_2	52,468	63,313	32,872	
PO_5	0,362	0,438	0,245	
HO	2,731	3,294	2,928	
	82,872	100,000		

No. VI. Schalsteinconglomerat von Niedershausen bei Weilburg, von hellgrüner Farbe. Der Kalkspath war mit der Grundmasse so verschmolzen, dass eine Trennung durch Essigsäure nicht gelang. (Neubauer.)

Specifisches Gewicht 2,852.

I. 10 Grm. Substanz wurden mit Salzsäure ausgezogen. Der Rückstand wog nach dem Auskochen mit kohlensaurem Natron 3,9885 Grm. = 39,885 p. C.

Die Lösung enthielt also 10,0000
3,9885
6,0115 = 60,115 p. C.

In 100 C. C. wurde alles Eisen in Oxyd übergeführt und darauf mit kohlensaurem Baryt gefällt.

Der Niederschlag von Fe_2O_3, Al_2O_3, SiO_2 und PO_5 betrug 0,3812 Grm. = 19,060 p. C.

Mit Salzsäure behandelt blieben 0,082 Grm. SiO_2, entsprechend 0,410 p. C.

Durch Verdampfen der kohlensauren Natronlösung wurden von 10 Grm. Substanz 0,6488 Grm. SiO_2, entsprechend 6,488 p. C. gefunden. Dazu die obigen 0,410 p. C. addirt, giebt 6,898 p. C. SiO_2.

Das Eisen wurde in dem Niederschlag durch Titrirung bestimmt. Es ergab sich 0,2507 Grm. Eisenoxyd = 12,535 p. C. Fe_2O_3.

In 1,2045 Grm. ursprünglicher Substanz wurde das vorhandene Eisenoxydul durch Titrirung bestimmt. Es ergab sich 0,0676 Grm. Oxydul = 5,612 p. C. FeO.

5,612 d. C. Oxydul entsprechen 6,235 p. C. Fe_2O_3.

Es ergiebt sich also Fe_2O_3 = 6,300 p. C.
FeO = 5,612 „

In 50 C. C. wurde die Phosphorsäure bestimmt. I wurden gefunden 0,0112 Grm. $2MgO, PO_5$ gleich 0,71 p. C. PO_5.

Der ganze Niederschlag vom kohlensauren Baryt betr

19,060 p. C. Davon a

$SiO_2, Fe_2O_3, PO_5 = 13,661$ „

Bleibt $Al_2O_3 = 5,399$ „

In dem Filtrat vom Niederschlage durch kohlensaure Baryt wurde das Mangan mit Schwefelammonium bestimm Es ergab sich 0,0127 Grm., entsprechend 0,635 p. C. Mn_3O

Der gefundene CaO, CO_2 betrug 0,3060 Grm., en sprechend 8,576 p. C. CaO.

Die Magnesiabestimmung gab 0,4023 Grm. 2MgO,PC gleich 7,241 p. C. MgO.

0,7346 Grm. ursprünglicher Substanz gaben 0,028 Grm. HO gleich 3,8116 p. C.

0,2965 Grm. des unlöslichen Rückstandes gaben 0,00 Grm. HO, gleich 0,8070 p. C.

Bleibt für das durch Salzsäure zerlegbare Silicat:

3,8116 — 0,8070 = 3,0046 p. C. HO.

1,5 Grm. lieferten NaCl + KaCl gleich 0,013 Grm., en sprechend 0,547 p. C. Alkalien.

0,591 Grm. Substanz lieferten im Kohlensäureapparat von Fresenius und Will 0,088 Grm. CO_2, entsprechen 14,88 p. C. CO_2.

In der salzsauren Lösung wurden also gefunden 59,80 p. C. für 60,115.

II. Der unlösliche Rückstand betrug von 10 Grm. Sub stanz 3,9885 Grm. gleich 39,885 p. C.

1,883 Grm. lieferten 0,4434 Grm. Al_2O_3 mit Spuren vom Eisenoxyd, entsprechend 9,392 p. C. Al_2O_3.

1,883 Grm. gaben Chloralkalien 0,3175 Grm. gleich 6,725 p. C. Daraus wurde Platin gleich 0,0975 Grm. er halten.

0,0975 Grm. Platin gleich 0,0734 Grm. KaCl gleich 1,554 p. C. KaCl.

6,725 Grm. KaCl + NaCl

1,554 Grm. KaCl gleich 0,982 Grm. KaO.

bleibt 5,171 Grm. NaCl gleich 3,566 p. C. NaO.

0,2965 Grm. Rückstand gaben 0,006 Grm. HO gleich 807 p. C.

Der ganze Rückstand betrug	39,885
Davon ab KaO, NaO, Al_2O_3, HO	14,747
Bleibt SiO_2 =	25,138 p. C.

Zusammenstellung.

Durch Salzsäure zerlegbarer Antheil = 59,808
Rückstand = 39,885
99,693

Salzsaure Auflösung.		Rückstand.	
SiO_2	6,898	Al_2O_3	9,392
Fe_2O_3	6,300	KaO	0,982
Al_2O_3	5,399	NaO	3,566
FeO	5,612	SiO_2	25,138
CaO	8,575	HO	0,807
MgO	7,241		39,885
CO_2	14,880		
PO_5	0,716		
Mn_3O_4	0,635		
HO	3,004		
KaO, NaO	0,547		
	59,808		

1. Die salzsaure Auflösung auf 100 berechnet:

		O.
SiO_2	11,534	5,988
Fe_2O_3	10,533	3,159
Al_2O_3	9,027	4,225
FeO	9,383	2,085
CaO	14,339	4,096
MgO	12,108	4,839
CO_2	24,878	18,094
PO_5	1,197	0,661
Mn_3O_4	1,063	0,296
HO	5,023	4,465
KaO, NaO	0,914	0,236
	100,000	

2. Der Rückstand auf 100 berechnet:

		O.		
Al_2O_3	23,548	11,02		4,0
KaO	2,462	0,42	2,72	1
NaO	8,941	2,30		
SiO_2	63,026	32,77		12
HO	2,023	1,79		
	100,000			

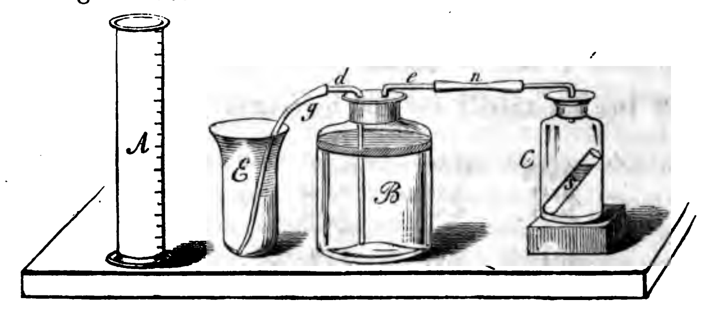
3. Ganze Zusammenstellung, wobei der Kalk und die Magnesia an Kohlensäure berechnet sind.

CaO, CO_2	15,314
MgO, CO_2	15,206
Mn_3O_4	0,635
SiO_3	32,036
Fe_2O_3	6,300
Al_2O_3	14,791
FeO	5,612
KaO	1,529
NaO	3,566
PO_5	0,716
CO_2	0,177
HO	3,811
	99,693

XVII.
Untersuchung von Mergeln.

Gestützt auf das Princip, ein aus einer Verbindung ausgeschiedenes Gas durch das von ihm verdrängte Volumen Wasser zu messen und daraus (falls dies sonst angeht) die Verbindung zu berechnen, hat C. Scheibler einen Apparat zusammengestellt, der eine Mergelanalyse in sehr kurzer Zeit mit hinlänglicher Schärfe des Resultats anzustellen gestattet und daher den Landwirthen und andern Technikern, die in einem Gemenge den Betrag an kohlensauren Salzen schnell erfahren wollen, zu empfehlen ist.

Der Apparat besteht aus folgenden Theilen und wird so angewendet:



Den bei 100° getrockneten Mergel schüttet man auf den Boden des Glases *C*, welches mittelst eines Kork- oder Blei-Pfropfes luftdicht verschliessbar ist. Ueber den Mergel stellt man, an die Wand von *C* gelehnt, ein zu $^3/_4$ seines Inhalts mit Salzsäure gefülltes Gefäss *s* (etwa ein kleines Reagensglas), welchem äusserlich nicht etwa ein Tropfen Säure anhängen darf. Die angewendete Salzsäure muss im Vergleich zu dem Gewicht des Mergels zur Zersetzung des Letztern mehr als ausreichend sein. Das mit Mergel und Salzsäure versehene Gefäss *C* wird alsdann vermittelst des nicht zu kurzen vulkanisirten Kautschuckrohrs *n* mit dem Glas *B* luftdicht verbunden. Durch den Kork von *B* ragt das Glasrohr *e* eben in das Gefäss hinein, während *d* bis auf den Boden desselben reicht. In *B* befindet sich Wasser, auf welchem eine kleine Schicht Oel schwimmt, um die Absorption des Gases durch das Wasser zu verhindern. Der kleine Kautschuckschlauch *g* reicht auf den Boden des Becherglases *E*. Ist der Apparat in allen seinen einzelnen Theilen luftdicht verknüpft, so neigt man *C* so, dass die Salzsäure auf den Mergel fliesst. Die entweichende Kohlensäure verdrängt aus *B* eine entsprechende Menge Wasser nach *E* und wenn nach einiger Zeit die Temperatur vor dem Versuch wieder erreicht ist, so giesst man das Wasser aus *E*, nachdem der Kautschuckschlauch *g* gelöst ist, in den Messcylinder *A*, der in 100 Theile oder in $^{200}/_2$ Theile getheilt ist. Derselbe ist so kalibrirt, dass eine bestimmte Menge *reiner* kohlensaurer Kalk in dem Apparat, wie angegeben, zersetzt und der Raum des dadurch verdrängten Wassers in dem Cylinder bezeichnet wurde = 100 p.C. Dieser Raum wurde alsdann mit Quecksilber gefüllt und von dem Gewicht dieses Metalls alsdann allmählich je $^1/_{20}$ eingewogen, wodurch die directe Graduirung in 5, 10, 20 u. s. w. Theile bewerkstelligt wurde, während die Unterabtheilungen innerhalb 5 u. s. w. auf die gewöhnliche Art geschah. Bei Ausmessung auf circa 1,00 Grm. kohlensauren Kalk bedarf man eines Cylinders von ungefähr 9 Unzen Inhalt. Es ist wohl kaum nöthig zu erwähnen, dass dasselbe Gewicht, welches an reinem kohlensauren Kalk Behufs der Kalibrirung des Messcylinders

genommen wurde, auch später bei jeder Analyse von Mergel dienen muss, und man macht sich daher am bequemsten ein solches Gewicht aus einem Stück Messing vorräthig. Für den Fall, dass etwa an kohlensauren Salzen sehr arme Mergel zu untersuchen sind, ist es zweckmässig, ein oder zwei Gewichte von genau dem Doppelten oder Dreifachen des ersten zu besitzen und damit das Zwei- oder Dreifache an Mergel abzuwägen. Es versteht sich von selbst, dass die bei einem solchen Versuch erhaltenen Theilstriche am Messcylinder durch 2, resp. 3 zu dividiren sind. Das Gefäss *s* zur Salzsäure ist für alle Versuche dasselbe. W.

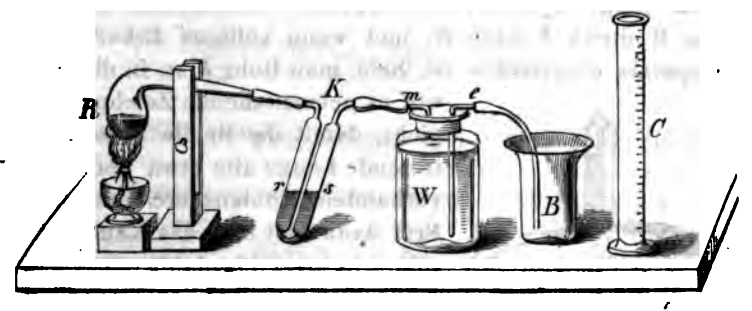
XVIII.

Ermittelung des Stickstoffgehalts im Guano.

Die einfachste technische Probe auf den Werth des Guanos, für welchen bekanntlich sein Stickstoffgehalt der Maassstab ist, hat bisher Wöhler (prakt. Uebungen in der chem. Anal. Göttingen 1853, p. 179) vorgeschlagen. Sie geht von der Voraussetzung aus, dass entweder aller Stickstoff im Guano in der Form von Ammoniaksalzen vorhanden sei, welche durch den Chlorkalk unter Ausscheidung des Stickstoffs zerlegt werden, oder dass andere etwa vorhandene Stickstoffverbindungen im Guano ebenfalls durch Chlorkalk so wie die Ammoniaksalze zerlegt werden. Geschieht dies, so erfährt man alsdann durch die vom Stickstoff verdrängte und in einem graduirten Cylinder aufgefangene Menge Wasser die grössere oder geringere Quantität aus verschiedenen Guanosorten entwickelten Stickstoffs, also deren relativen Werth.

Ausgehend von diesem Princip hat Herr Scheibler zunächst untersucht, ob auch andere Stickstoffverbindungen als Ammoniaksalze, z. B. Harnsäure, Chinin u. a., durch Chlorkalk unter Ausscheidung des Stickstoffs zersetzt werden und ferner, ob der Guano auch andere stickstoff-

haltige Körper enthält ausser den Ammoniaksalzen und ob diese etwa dennoch durch Chlorkalk wie Letztere sich zerlegen. Bei diesen Versuchen erhielt er durchaus negative Resultate und er hat daher den gesammten Stickstoffgehalt des Guanos auf eine andere Weise auszuscheiden und ebenfalls durch die Verdrängung von Wasser zu messen gewusst, ohne die Operation so zu erschweren, dass sie nicht leicht von jedem Landwirth und andern Techniker in kurzer Zeit auszuführen wäre. Dabei hat er zugleich ins Auge gefasst, nicht blos den relativen Werth verschiedener Guanoarten, sondern deren absoluten Gehalt an Stickstoff zu ermitteln. Sein Apparat ist nachstehend abgebildet

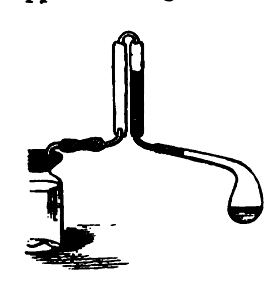


und wird folgendermaassen gehandhabt:

Die abgewogene Menge (etwa 1,2 Grm.) des Guanos, welche man aus wenigstens $^1/_4$ — $^1/_2$ Pfund innig durcheinandergeriebener Masse entnimmt, wird mit dem 10- bis 12-fachen ihres Gewichts zweifach-chromsauren Kalis zusammen gerieben und in die Retorte *R* vermittelst eines langen Trichters eingetragen und dann der Trichter mit einer genügenden Menge fein gepulverten chromsauren Kalis nachgespült. Das chromsaure Kali wird zuvor eine Zeit lang geschmolzen, damit es nicht während der Operation Kohlensäure entwickele, was wegen hineingefallener organischer Substanzen beim käuflichen Salze gewöhnlich geschieht. Mit dem Hals der in eine Klemme eingespannten Retorte wird der zu $^1/_3$ mit Kalilauge gefüllte Apparat *K* verbunden und

mit diesem ein mit Wasser beinahe gefülltes Gefäss W, welches luftdicht eingepasst zwei Glasröhren enthält, von denen die eine *m* eben durch den Kork hineinragt, während *e* bis auf den Boden geht und seinerseits mit einem Kautschuckrohr in Verbindung steht, welches in das Becherglas *B* mündet.

Wird durch Erhitzen der Retorte die organische Substanz des Guanos mittelst des chromsauren Kalis oxydirt, so werden die entweichenden Kohlensäure- und Wasserdämpfe in *K* condensirt, während der Stickstoff in *W* tritt und hier Wasser durch *e* in *B* treibt. Die Oxydation ist beendigt, wenn keine Blasen mehr durch die Lauge hindurchtreten. Nach Entfernung der Lampe unter der Retorte steigt die Lauge aus *s* nach *r* zurück, es tritt Luft aus *W* durch *K* nach *R*, und wenn völliges Erkalten des Apparats eingetreten ist, hebt man Rohr *K* so in die Höhe, wie es nebenstehende Zeichnung angiebt, damit die in die Retorte eintretende Lauge alle etwa noch darin vorhandene Kohlensäure verschlucke. Erst dann löst man das Kautschuckrohr, welches bis dahin stets unter Wasser getaucht blieb, von *e* los und lässt dessen Inhalt noch in das Glas *B* fliessen, worauf zum Messen geschritten wird.



Man giesst die in *B* übergetretene Quantität Wasser in den graduirten Cylinder *C* und liest den Theilstrich ab, bei welchem die Oberfläche des Wassers steht. So viel Einheiten man angefüllt findet, so viel Procente Stickstoff enthält der untersuchte Guano. Der Cylinder ist nämlich empirisch getheilt worden nach einer reinen Substanz von bekanntem Stickstoffgehalt, welche auf dieselbe Art zersetzt wurde, wie oben am Guano beschrieben ist. Es wurde dazu so viel von dieser Substanz gewählt, dass man eine grössere Menge Stickstoff erhielt, als jemals der beste Guano bei völliger Oxydation lieferte. Das Gewicht der angewendeten Substanz, welche als normale gedient hat, muss natürlich bei jeder Guanoprobe dasselbe bleiben und

an thut am besten, sich gleich ein Messinggewicht von im Betrag jenes Gewichts ein für alle Mal anzufertigen.

Mittelst des oben beschriebenen Verfahrens sind mehre ibstanzen von bekanntem Stickstoffgehalt, wie Chinin, arnsäure u. a., nicht minder viele Sorten Guano, jede zu iederholten Malen, geprüft worden und die Resultate entprechen Anforderungen, wie man sie sonst kaum an derrtige technische Proben zu machen pflegt*). W.

XIX.

Ueber das Papaverin.

Von

Thom. Anderson.

(*Chem. Gaz.* Januar 1855. No. 294, pag. 21.)

Die bei der Reinigung des Narcotins aus siedendem lkohol erhaltenen Mutterlaugen jeder successiven Krystalisation waren sorgsam gesammelt und sollten schliesslich ufgearbeitet werden, um das etwa noch darin befindliche arcotin zu gewinnen. Deshalb wurden die Flüssigkeiten sammengegossen, der grösste Theil Alkohol davon abestillirt und die Lösung sich selbst überlassen. Sie setzte ne beträchtliche Menge schwarz gefärbter Krystalle, mit arzartigen Materien untermischt, ab und nach der Ent-

*) Für diejenigen Techniker, welche in der Nähe von Königsrg i. Pr. wohnen, ist es vielleicht von Interesse, zu wissen, dass vorher beschriebenen Apparate zur technischen Prüfung des anos und Mergels bei dem Mechanikus C. Carogatti in Königsrg (Französische Strasse No. 20.) vorräthig zu haben sind und r zu folgenden Preisen:

ao-Prober nebst einer kleinen Waage	5 Rℓ,	ohne Waage 3½ Rℓ
ergel-Prober „ „ „ „	3½ „	„ „ 2 „
ide Apparate zusammen mit Waage	6½ „	„ „ 5 „

W.

fernung dieser und fortgesetztem Abdampfen noch fern Krystalle. Die erhaltene Ausbeute wurde in mög wenig siedendem Alkohol gelöst, und die Lösung ziemlich farblose Krystalle von Narcotin und spät solche, die sich vom Narcotin durch ihre leichte Lö keit und andere Merkmale unterschieden. Sie färbten Lakmus blau, lösten sich leicht in Säuren und sätt Letztere vollkommen. Sie enthielten aber noch Nai und wurden von diesem folgendermassen befreit: die riebenen Krystalle wurden mit einer beschränkten M Essigsäure digerirt, bis diese abgesättigt war und die trale Lösung abfiltrirt. Die Operation wiederholte ma lange vorsichtig, als Sättigung eintrat. Das Filtrat w dann mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag Alkohol krystallisirt. Nun war die Base rein und sich als *Papaverin* aus.

Ihren Eigenschaften zufolge war zu vermuthen, sich noch eine reichliche Menge derselben in dem d basisch-essigsaures Blei erzeugten Niederschlage fi würde, welcher aus der ersten Mutterlauge von der I tallisation des rohen Narcotins Behufs der Gewinnung Thebaïns dargestellt war (s. dies. Journ. LVII, 359). I Voraussetzung bestätigte sich auch und man zog das paverin so aus: der fein pulverisirte Niederschlag w mit Alkohol ausgekocht, die dunkel gefärbte Lösung s erkaltend einige Narcotinkrystalle ab und später beim dampfen eine schwarze harzige Materie. Nach Entfern des Alkohols wurde der Rückstand mit verdünnter S säure behandelt, welche das Harzige zurückliess und l Verdampfen das schwerer lösliche salzsaure Papaveri setzte, während das salzsaure Narcotin in Lösung b Das einige Mal umkrystallisirte salzsaure Papaverin w durch Ammoniak gefällt und die Base aus siedendem kohol rein erhalten.

Das so erhaltene Papaverin ist so löslich in heis Alkohol, dass eine gesättigte Lösung beim Abkühle einer Masse strahliger Krystalle erstarrt. Es giebt Schwefelsäure die ausgezeichnete Reaction, wie Me

giebt (s. dies. Journ. XLVII, 128) und liefert folgende sultate bei der Analyse:

	1.	2.	3.	Berechnet. Atome.	
C	70,71	70,60	70,58	40	70,79
H	6,29	6,46	6,46	21	6,20
N	4,40	3,96	—	1	4,14
E	18,60	18,96	—	8	18,78

Der höhere Gehalt über die berechnete Menge an ickstoff, welcher auch in Merck's Analyse bemerkbar , rührt von einem Rückhalt an Ammoniak her, wenn e Base durch Ammoniak gefällt war. Dies ist nicht der ll, wenn sie durch Kali gefällt ist, wie in No. 2.

In verdünnter *Salpetersäure* löst sich Papaverin unzert auf, aber mit einem Ueberschuss derselben, namentch mit concentrirter erwärmt, wird die Flüssigkeit dunroth und setzt orangefarbige Krystalle ab, die in Salpesäure leichter löslich sind als in Wasser. Sie sind das petersaure Salz des

Nitropapaverins. Die Basis selbst erhält man leicht rch Fällung des Salzes mit Ammoniak als hellgelben kigen Niederschlag, der aus kochendem Alkohol in ledergelben Nadeln sich absetzt. Dieselben sind unlich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, bläuen kmus, neutralisiren die Säuren und bilden damit eine he blassgelber, in Wasser schwach löslicher Salze. Die alyse der bei 100° getrockneten Base gab in 100 Th.:

		Berechnet.	Atome.
C	62,31	62,50	40
H	5,21	5,20	20
N	—	7,29	2
O	—	25,01	12

tsprechend der Formel $C_{40}\genfrac{}{}{0pt}{}{H_{20}}{NO_4}NO_8$. Mit concentrirter alilauge gekocht entwickeln sich Spuren einer flüchtigen se. Die lufttrockne Basis besteht aus $C_{40}\genfrac{}{}{0pt}{}{H_{20}}{NO_4}NO_8 + \dot{H}$.

Das *salpetersaure Nitropapaverin*, auf die vorher erwähnte eise dargestellt, bildet nach dem Umkrystallisiren aus

Alkohol feine gelbe, sehr schöne Krystalle, die in k
Wasser nicht, in heissem ein wenig löslich sind; häl
Wasser aber Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure
sind sie darin so gut als in Alkohol oder Aether lö
Mässig erhitzt schmelzen sie, verbrennen dann und
terlassen leicht verbrennliche Kohle. Das Salz ist wa
frei und besteht aus $(C_{40}{}^{H_{20}}_{NO_4}NO_8 + \dot{H})\ddot{N}$. Kali und
moniak scheiden daraus schon bei gewöhnlicher Te
ratur die Base ab. Die Leichtigkeit, mit welcher
Verbindung sich bildet, giebt ein gutes Mittel an die l
um in Lösungen Papaverin zu erkennen.

Salzsaures Nitropapaverin krystallisirt in blassg
Nadeln, ist nur sparsam in Wasser, leicht in übers
siger Salzsäure und in Weingeist löslich.

Schwefelsaures Nitropapaverin krystallisirt in kl
Prismen und ist wenig in Wasser löslich.

Nitropapaverin-Platinchlorid fällt als blassgelber Ni
schlag zu Boden, wenn Platinchlorid zu salzsaurem N
papaverin gesetzt wird. Es besteht aus

$$C_{40}{}^{H_{20}}_{NO_4}NO_8HCl + PtCl_2.$$

Brom und Papaverin. Setzt man tropfenweise B
wasser zu einer Lösung von salzsaurem Papaverin
entsteht mit der Zeit ein bleibender Niederschlag, wel
bromwasserstoffsaures Brompapaverin ist. Man e
daraus leicht das

Brompapaverin durch Digestion mit Ammoniak
krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in kle
weissen Nadeln, die unlöslich in Wasser, leicht in Alk
und Aether löslich sind. Es bildet mit Säuren meist sc
lösliche Salze und besteht aus $C_{40}{}^{H_{20}}_{Br}NO_8$, in 100 Th

		Berechnet.
C	57,23	57,41
H	5,02	4,78
N		3,34
O		15,34
Br	19,45	19,13

Bromwasserstoffsaures Brompapaverin, auf die oben angerte Art erhalten, setzt sich aus concentrirten Lösungen hr oder weniger gelb und in harzartigen Klumpen ab, s verdünnten Lösungen als weisses Pulver. Aus heissem eingeist scheidet es sich weiss und krystallinisch aus, löslich in Wasser und wenig löslich in Alkohol. Bei issigem Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich. Es ist sserfrei und besteht aus $C_{40}{}^{H_{20}}_{Br}NO_8HBr$.

Das *salzsaure Brompapaverin* ist sparsam in Wasser slich.

Chlor und Papaverin. Leitet man Chlor durch eine sung von Chlorwasserstoff-Papaverin, so setzt sich aus r braun gewordenen Flüssigkeit nach einiger Zeit ein hmutzig grauer Niederschlag ab, der nahezu unlöslich Wasser, aber löslich in kochendem Alkohol ist. Die isse Lösung giebt erkaltet eine harzige Masse, aus lcher Ammoniak Salzsäure auszieht, indem eine gelorte Base zurückbleibt. Dieselbe ist löslich in Säuren, raus durch Ammoniak fällbar, löslich in Alkohol, aber ht krystallisirbar. Dasselbe Resultat erhält man durch handlung des salzsauren Papaverins mit Salzsäure und lorsaurem Kali.

Jod und Papaverin. Aus einer alkoholischen Lösung n Papaverin und Jod setzen sich allmählich einige kleine ystalle ab und nachher eine andere Substanz.

Die Krystalle sind *Dreifach-Jodpapaverin.* Sie werden rch Lösen in kochendem Alkohol und Krystallisiren geigt, sind rectanguläre Prismen, die im reflectirten Licht rpurn und im durchfallenden Licht dunkelroth aussehen, löslich in Wasser. Durch verdünnte Säuren werden sie cht, durch Kali und Ammoniak sogleich zersetzt, indem paverin zurückbleibt. Die Verbindung besteht aus

$$C_{40}H_{21}NO_8J_3.$$

Fünffach-Jodpapaverin erhält man aus der Mutterlauge er vorigen Verbindung, rein durch Umkrystallisiren aus lkohol. Es bildet dünne Nadeln, orangefarbig im durchllenden, bronzefarbig im auffallenden Licht. Bei 100° ist die Verbindung beständig, darüber verliert sie Jod; sie

löst sich nicht in Säuren und wird durch Ammoniak ze-
setzt. Ihre Zusammensetzung ist $C_{40}H_{21}NO_8J_3$.

Ob der kleine Ueberschuss an Wasserstoff, den
Analysen über die Berechnung ausgeben, zu der Aufstel-
lung anderer Formeln, etwa

$$C_{40}H_{21}NO_8HJ + J_2 \text{ und } C_{40}H_{21}NO_8HJ + J_4$$

berechtigt, bleibt vorläufig dahingestellt.

Papaverin und Natronkalk. Wenn Papaverin mit sein
4-fachen Gewicht Natronkalk (bestehend aus gleichen
wichten Natron und Kalk) im Oelbade erhitzt wird,
gehen zwischen 250 — 300° stechende Dämpfe über,
mit Salzsäure in Berührung weissen Rauch geben
ein leicht lösliches Salz, welches mit Platinchlorid
durch Alkohol-Aether in glänzenden Platten ausscheid
Doppelverbindung eingeht. Der Platingehalt darin be
36,21 p. C., eine Zahl, welche zwischen dem Platinge
des Aethylamin-Platinchlorids (37,31 p. C.) und dem des
pylamin-Platinchlorids (35,34) liegt. Ob beide Basen
dem Papaverin sich gebildet hatten, konnte nicht we
ermittelt werden, da nicht hinreichendes Material zu
bote stand.

XX.
Ueber Nitranilin und Paranitranilin.

Um den von ihm aus den brenzweinsauren Anilin
bindungen erhaltenen Körper (s. dies. Journ. LXIII, p.
welcher mit dem Nitranilin gleiche Zusammensetzung
genauer mit dem bisher als Nitranilin bezeichneten,
Dinitrobenzol dargestellten (s. dies. Journ. XXXVIII, p.
vergleichen zu können, hat A. E. Arppe (Ann. der Ch.
u. Pharm. XCIII, p. 357) das Nitranilin nach der Meth
von Hofmann und Muspratt dargestellt (aus einer
Ammoniakgas gesättigten alkoholischen Lösung von Di
trobenzol und Schwefelwasserstoff). Er erhielt sch
gelbe, glänzende nadelförmige Krystalle, die aus $C_{12}H_6N$

standen, bei 108° schmolzen und ungefähr bei derselben
emperatur sublimirten; das Sublimat bestand aus rhom-
ischen Blättchen. Die Krystalle lösten sich bei + 18,5°
 600 Th. Wasser, leichter in kochendem, so wie in Al-
hol und Aether, gaben mit Salzsäure eine farblose Lö-
ng und daraus rhombische Tafeln, die durch Wasser
ter Ausscheidung des grössten Theils der Basis zersetzt
rden. (Nach Muspratt und Hofmann ist das salz-
ure Salz sehr leicht in Wasser löslich.) Das *schwefel-
re* Salz besteht aus glänzenden rhombischen Tafeln, in
asser farblos löslich. Das *salpetersaure* Salz löst sich
ht, in Wasser, schwer in der Säure und ist krystalli-
ch. Das *weinsaure* Salz bildet gelbe rechtwinklige Tafeln,
 deren gelber Lösung Kali die Basis als einen gelben
stallinischen Niederschlag fällt, im Ueberschuss des
lungsmittels nicht löslich. Gallusgerbsäure fällt, wenn
as Kali zugesetzt wird, aus der Lösung des salzsauren
zes einen flockigen Niederschlag, der durch überschüs-
es Kali zersetzt wird.

Da das von H. und M. so genannte Nitranilin nicht
mittelbar von einer Anilverbindung abstammt, so schlägt
r Verf. vor, dasselbe *Paranitranilin* zu nennen und dem
n ihm aus dem Pyrotartonitranil gewonnenen Körper
n Namen *Nitranilin* zu ertheilen. Zu den schon früher
tgetheilten Eigenschaften dieses Letztern ist noch Nach-
hendes hinzuzufügen:

Das Nitranilin krystallisirt aus wässriger Lösung in
gen Nadeln bei langsamer, in kleinen Tafeln bei schneller
ühlung, aus Aether in Tafeln und Nadeln, aus kohlen-
rem Natron in Tafeln. Sehr schön sublimirt es zwi-
en zwei Uhrgläsern und zwar ungefähr bei seinem
melzpunkt 141°. Es löst sich in 45 Th. kochendem
 1250 Th. Wasser von 18,5°, leicht in Alkohol und
her. Die Elementarnalyse lieferte die Zusammensetzung
$H_6N_2O_4$, in 100 Th.

			Berechnet.
C	52,03	52,04	52,17
H	4,44	4,37	4,35

Salzsaures Nitranilin scheidet sich in farblosen grossen Krystallen aus, die beim Erwärmen gelb werden und durch Wasser sich zersetzen. Durch Alkalien wird die Basis krystallinisch ausgefällt, aber durch einen Ueberschuss beim Erwärmen wieder gelöst. Es besteht aus $C_{12}H_6N_2O_4HCl$. Mit *Platinchlorid* vereinigt es sich zu zwei Doppelsalzen, von denen das eine aus $C_{12}H_6N_2O_4HCl + PtCl_2$ besteht, aus concentrirten alkoholischen Lösungen in feinen Nadeln anschiesst, bis 100^0 ohne Zersetzung erhitzt werden kann und, stärker erhitzt, schwach verpufft. In Wasser zersetzt sich dasselbe und man erhält es nur schwierig rein, indem der durch Vermischen concentrirter Lösungen von salzsaurem Nitranilin und Platinchlorid entstandene gelbe Niederschlag erst mit einer alkoholischen Lösung von Nitranilin und dann mit Aether gewaschen wird. Das andere Doppelsalz erhält man, wenn das eben genannte mit einer Mischung von Alkohol und Aether ausgewaschen wird; es ist gelb, schwerlöslich und besteht aus $C_{12}H_6N_2O_4HCl + 2PtCl_2$. Durch Alkalien wird es zersetzt, indem ein Theil mit rother Farbe sich löst, ein anderer als ziegelrothes Pulver zurückbleibt.

Schwefelsaures Nitranilin schiesst aus der Lösung des Nitranilins in verdünnter Schwefelsäure in grossen glänzenden Blättern an, die sauer schmecken und von Wasser zersetzt werden. Das saure Salz besteht aus

$$C_{12}H_6N_2O_4 + 2\dot{H}\dddot{\bar{S}}.$$

Salpetersaures Nitranilin krystallisirt in glänzenden langen Nadeln und wird durch Wasser zersetzt.

Oxalsaures Nitranilin bildet feine Nadeln und Blätter, die saures Salz, und in Wasser schwer löslich mit gelber Farbe sind.

Weinsaures Nitranilin stellt gelbe Nadeln dar, die Lösung wird durch Kali nicht gefällt, sondern roth gefärbt.

Gallusgerbsäure verhält sich zum Nitranilin wie zum Paranitranilin.

Die beiden Basen unterscheiden sich also theils durch den Schmelzpunkt, theils durch ihre Krystallgestalt und Lösungsverhältnisse, theils durch die verschiedenen Eigen-

schaften ihrer schwefelsauren, salpetersauren und weinsauren Salze. Ausserdem giebt es folgende Unterscheidungsmerkmale: das Paranitranilin schmeckt brennend süss, während das Nitranilin fast geschmacklos ist; das Erstere hat eine intensiver gelbe Farbe als das Letztere; die Krystalle des Paranitranilins sind glänzende, biegsame, elastische, schwer pulverisirbare Nadeln, die des Nitranilins spröde und leicht zerreiblich.

XXI.

Ueber die Anilidverbindungen der Weinsäure.

Von

A. E. Arppe.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIII, 352.)

In einer frühern Abhandlung (s. d. Journ. LXIII, 86) hat der Verf. gezeigt, dass aus dem Pyrotartonitranil durch die Alkalien ein Körper von der Zusammensetzung des Nitranilins ausgeschieden wird. Um die weitläufige Bereitung der Brenzweinsäure zu umgehen, untersuchte derselbe einige andere Anilverbindungen, konnte aber mittelst derselben nicht zu der Darstellung des Nitranilins gelangen. Seine Versuche umfassten die Anilinverbindungen der Weinsäure und Traubensäure und lieferten nachstehendes Ergebniss:

Das krystallisirte weinsaure Anilin, welches bekanntlich aus 1 At. Anilin und 2 At. Weinsäure (Letztere als einbasisch, $C_4H_2O_5$, betrachtet) besteht, bräunt sich bei 130 bis 140° und zersetzt sich unter Entwicklung von Anilin und Wasserdämpfen, bei 150° schmilzt die Masse und enthält kaum noch Spuren Anilins, während im Rückstand ein dunkler Körper bleibt, der ein Gemenge von Tartanil und Tartanilid enthält.

Das *Tartanil* lässt sich durch kochendes Wasser
ziehen und durch mehrmaliges Umkrystallisiren und
handeln mit Thierkohle reinigen. Aus concentrirten
sungen scheidet es sich als glanzloses, weisses, körn
Pulver oder in perlmutterglänzenden Blättchen ab, je n
dem schnell oder langsam erkaltet wurde und je nach
die Lösung weniger reine oder ganz reine Substanz
hielt. Bei 200°, wobei der Tartanil noch nicht zers
wird, geht das körnige Pulver in die Krystalle über
das entstandene Sublimat ist eine feine wollige Kryst
masse. Bei 230° tritt Schmelzung und Zersetzung e
Das Tartanil ist geschmacklos, röthet Lakmuspapier, l
sich schwierig in Aether, aber leicht in Alkohol u
Wasser. Die Analyse lieferte für dasselbe die Zusamme
setzung $C_{20}H_9NO_8 = (C_{12}H_7N + \dot{H})C_8H_4O_{10} + \dot{H} - 4\dot{H}$, welc
in 100 Th. ausmacht:

	Berechnet.	Gefunden.
C	57,97	57,71
H	4,35	4,38
N	6,76	
O	30,92	

Kocht man das Tartanil kurze Zeit mit Ammoni
flüssigkeit, verdunstet aus der Lösung das überschüss
Ammoniak, fällt dann mit Barytwasser und zersetzt
dabei entstehenden ausgewaschenen Niederschlag
Schwefelsäure, so erhält man aus dem Filtrat gefä
Krystallwarzen von *Tartanilsäure*, die nach dem Reini
mittelst Thierkohle glänzende farblose Blätter bildet. D
Säure schmilzt bei 180° und zersetzt sich dabei theilwe
sie löst sich nicht schwer in Wasser und Alkohol, a
weniger leicht in Aether. Ihr *Ammoniaksalz* ist sehr le
löslich, efflorescirend und giebt gelöst mit Eisenchl
einen gelben Niederschlag, mit Kalkwasser, Chlorcalc
und Chlorbarium keine Fällung, mit Barytwasser e
reichliche, in Salmiak lösliche. Das *Barytsalz* ist in
chendem Wasser in beträchtlicher Menge löslich
schiesst in glänzenden Krystallflittern an, $\dot{B}aC_{20}H_{10}N$
Das *Silbersalz* $\dot{A}gC_{20}H_{10}NO_9$ ist etwas löslich. Die Sä
selbst besteht aus $\dot{H}C_{20}H_{10}NO_9$.

Das *Tartanilid* erhält man aus dem braunen Rückstand, aus welchem durch Wasser das Tartanil ausgezogen war, durch Auflösen mit starkem Weingeist. Es wird auf die gewöhnliche Art farblos gemacht und scheidet sich in feinen, farblosen Nadeln aus der gesättigten Lösung aus. Es ist in Wasser unlöslich, in Aether schwer löslich und selbst in kochendem Alkohol nicht sehr bedeutend löslich. Es lässt sich ohne anscheinende Zersetzung bis 250° erhitzen, schmilzt dann und zersetzt sich, sublimirt aber etwas unter dem Schmelzpunkt in Gestalt glänzender Blätter; bei stärkerem Erhitzen bildet sich ein glanzloses krystallinisches oder mehliges Sublimat. In alkoholischen Lösungen gekocht verändert sich das Tartanilid nicht, in heisser Salzsäure löst es sich schwer, in Schwefelsäure leicht, in Salpetersäure unter theilweiser Zersetzung.

Es besteht aus $C_{32}H_{16}N_2O_8 = (2.C_{12}H_7N)C_8H_4O_{10}\dot{H}_2 - 4\dot{H}$, in 100 Theilen:

	Berechnet.	Gefunden.
C	64,000	63,61
H	5,334	5,40
N	9,334	
O	21,332	

Concentrirte Salpetersäure wirkt auf Tartanil und Tartanilid heftig ein, indem sich Pikrinsäure bildet, wenn man die entstehende Erhitzung nicht mässigt. Legt man aber das Gefäss mit der Salpetersäure in Schnee und trägt die Anilidverbindung nur in kleinen Mengen ein, so erhält man eine Lösung, aus welcher Wasser einen gelblichen krystallinischen Körper niederschlägt, der in Wasser nicht, in Alkohol sehr schwer löslich ist. Durch kohlensaures Natron lässt sich aus derselben ein Theil ausziehen, der grössere Theil scheint aber Pikrinsäure zu sein.

Die Anilidverbindungen der Traubensäure scheinen mit denen der Weinsäure identisch zu sein, wenigstens weichen sie in ihren äussern Verhältnissen von Letzteren nicht ab.

XXII.
Notizen.

1) *Darstellung des Aethylamins.*

Als A. Gössmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. pag. 122) schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak (die mit Taurin isomere Verbindung) mit Kalk trocken erl entwickelte sich ein ammoniakalisch riechendes, brenn Gas. Dies war Aethylamin, wie sich der Verf. später (durch Zersetzung des rein dargestellten zweifach-schw sauren Aldehyd-Ammoniaks auf dieselbe Art überze Die Zersetzung geht so vor sich: $C_4H_4O_2 + NH_3 +$ $C_4H_7N + 2\dddot{S}$.

Dies ist nun die leichteste Methode und zugleic lohnendste für die Darstellung des Aethylamins. Ma darf nicht reines Aldehyd-Ammoniak, sondern nimm rohe aldehydhaltige Produkt von der Destillation de kohols mit Braunstein und Schwefelsäure, versetzt e der gehörigen Menge sauren schwefligsauren Ammo verdunstet zur Trockne und unterwirft die trockne M mit Kalkerde der Destillation. Es muss nur sogleich d lirt und möglichst schnell und stark erhitzt werden, (nicht Aldehyd und Ammoniak übergehen. Das entweich Aethylamin fängt man in Salzsäure auf, verdunste salzsaure Lösung zur Trockne und zieht das salz Aethylamin von dem beigemengten Salmiak durch Ae Alkohol aus.

Wie vollständig bei diesem Verfahren das Aldeh Aethylamin übergeführt wird, hat der Verf. durch (quantitativen Versuch ermittelt. 5 Grm. reines zwei schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak wurden auf die g gebene Art zersetzt und lieferten 3 Grm. salzsaures Ae amin; sie hätten liefern sollen 3,3 Grm.

Der Verf. verfolgt jetzt die analogen Zersetzu anderer Aldehyde in ihrer Verbindung mit zwei schwefligsaurem Ammoniak.

2) *Neue Bildung des Amarins und Lophins.*

Nach derselben Methode, welche Gössmann zur Darstellung des Aethylamins anwendete (s. den vorstehenden Artikel), hat derselbe auch den Aldehyd der Benzoësäure, das Bittermandelöl, an saures schwefligsaures Ammoniak gebunden, das Produkt mit Kalkwasser behandelt und daraus, wie er erwartet, eine Base erhalten. (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIII, 329.) Die Base war *Amarin*, dieselbe, welche bekanntlich Laurent zuerst durch Behandlung des mit ihr isomeren Hydrobenzamids $C_{42}H_{18}N_2$ mit Alkalien darstellte.

Die Verbindung des Bittermandelöls mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak, welche Bertagnini aus wässrigen Lösungen nicht krystallisirt zu erhalten im Stande war, gewann der Verf. aus concentrirter alkoholischer Lösung des Ammoniaksalzes, zu welcher eine hinreichende Menge Bittermandelöl gesetzt war, bei längerem Stehen. Die völlig getrocknete Krystallmasse dieser Verbindung wurde, mit ihrem 3—4-fachen Volum frisch bereiteten trocknen Kalihydrats vermischt, in eine geräumige Retorte gebracht, darin mit einer dünnen Lage Kalk bedeckt und rasch bis 180—200° erhitzt. Der Retortenhals beschlug innen bald mit einer weissen Masse, die bei steigender Temperatur in ölartigen Tropfen abfloss und in der gut gekühlten Vorlage erstarrte. Am Ende der Operation fanden sich im obern Theile des Retortenhalses büschelförmige Nadeln oder strahlige Ueberzüge auf dem Glas, welche eine andere Basis sind, nämlich *Lophin.*

Das Amarin ist in der Vorlage durch etwas ammoniakalische Flüssigkeit und Bittermandelöl verunreinigt, wovon es leicht zu reinigen ist. Man spült es zuerst mit kaltem Alkohol ab, löst es hierauf in Alkohol und Salzsäure, fällt es wieder mit Ammoniak und macht es durch Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle farblos. Die salzsaure Verbindung bestand aus

$$C_{42}H_{19}N_2Cl = C_{42}H_{18}N_2HCl,$$

und ihr Doppelsalz mit Platinchlorid aus

$$C_{42}H_{18}N_2HCl + PtCl_2.$$

Das durch Alkohol gelöste und mit Thierkohle behandete Lophin krystallisirte in blendend weissen Nadeln, die bei 265° C. schmolzen, dabei zugleich sublimirten und aus $C_{46}H_{17}N_2$ bestanden. Die Platinchloridverbindung lieferte die Zusammensetzung $C_{46}H_{17}N_2HCl + PtCl_2$. Diese Eigenschaften unterscheiden sich von den bisher bekannten (s. dies. Journ. XXXV, 456) etwas, aber nicht die Zusammensetzung von der früher angenommenen $C_{46}H_{17}N_2$ (s. dies. Journ. XL, 407).

Die Bildung des Lophins findet augenscheinlich auf Kosten des Amarins statt; wenn man daher die Temperatur bei der Destillation sehr rasch steigert und wo möglich schon vorher den obern Theil der Retorte mit einigen glühenden Kohlen belegt, so erhält man eine reichere Ausbeute an Lophin. Es ist auch bei der Darstellung der beiden Basen nicht nöthig, sich die krystallisirte Verbindung des Bittermandelöls mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak darzustellen, sondern man dampft die Lösung von zweifach-schwefligsaurem Ammoniak, wenn sie mit hinreichend in Alkohol gelöstem Bittermandelöl versetzt ist, schnell im Wasserbade zur Trockne und vermischt sie mit dem Kalk. Das Kalkhydrat aber, welches hierzu angewendet wird, muss völlig trocken sein, sonst zerfällt im Beginn der Destillation die Masse grösstentheils in Ammoniak und Bittermandelöl, dabei bildet sich aber auch etwas Benzoësäure, und man findet daher nachmals im Destillat Benzin.

Die theoretische Erklärung für die Entstehung dieser Basen will der Verf. später geben und man muss sie auch erwarten, da die Bildung des Amarins nicht, wie der Verf. behauptet, ganz analog der des Aethylamins aus Aldehyd und schwefligsaurem Ammoniak sein kann. Ein Blick auf die Formel lehrt dies sogleich, denn wenn aus $C_{14}H_6O_2 + N\dot{H}_4\ddot{S}_2 + x\dot{H}$ und $x\dot{C}a\dot{H}$ die Basis $C_{42}H_{18}N_2$ entstehen soll und die Entfernung des Sauerstoffs aus dem Bittermandelöl (wie bei der Bildung des Aethylamins) durch Uebertragung an $\ddot{S}_2$ vor sich gehen soll, so fragt sich, was wird aus *dem* überschüssigen H, wenn $3.C_{14}H_6O_2 + 2.N\dot{H}_4\ddot{S}_2$ sich

in $C_{42}H_{18}N_2$ und $4\dddot{S}$ umsetzen, oder was wird aus N und H, wenn $3.(C_{14}H_6O_2 + N\dot{H}_4\ddot{S}_2)$ sich in $C_{42}H_{18}N_2$ und $6\dddot{S}$ verwandeln? Oder wird vielleicht der Sauerstoff verbraucht zur Oxydation des H in Ammoniak, dann muss $\ddot{S}$ unverändert bleiben.

---

3) *Ueber substituirte Harnstoffe.*

Dieselben Resultate, welche Zinin (s. dies. Journ. LXII, 355) in Bezug auf Ersetzbarkeit von Wasserstoff im Harnstoff erhielt, hat auch F. Moldenhauer (Ann. der Chem. u. Pharm. XCIV, 100) erhalten. Die Darstellungsweise war dieselbe, wie die von Zinin, nur wählte er gleiche Atome der zu zersetzenden Verbindungen. Auch die Eigenschaften und Zusammensetzung waren dieselben.

Acetylharnstoff (Zinin's Acetureïd), $C_2 \genfrac{}{}{0pt}{}{H_3}{C_4H_3O_2} N_2O_2$, ist luftbeständig, schmilzt bei 112°, wird in Lösung weder durch Salpetersäure noch durch salpetersaures Quecksilberoxyd gefällt.

Butyrylharnstoff (Zinin's Butyrureïd), $C_2 \genfrac{}{}{0pt}{}{H_3}{C_8H_7O_2} N_2O_2$, lässt sich leicht aus Wasser umkrystallisiren und scheidet sich in kleinen Schuppen, aus Weingeist dagegen in langen, stark glänzenden Blättchen des rhombischen (?) Systems ab. Schmilzt bei 176° zu einer gelblichen Flüssigkeit und erstarrt krystallinisch. Geruch- und geschmacklos, wird weder von Salpetersäure, noch durch salpetersaures Quecksilberoxyd gefällt.

Valerylharnstoff (Zinin's Valerureïd), $C_2 \genfrac{}{}{0pt}{}{H_3}{C_{10}H_9O_2} N_2O_2$, ist in kaltem Wasser und Alkohol fast unlöslich. Aus der heissen wässrigen Lösung scheidet sich die Verbindung in mikroskopischen perlmutterglänzenden Krystallen, aus Weingeist in dünnen Nadeln (vierseitigen Säulen) aus. Schmilzt bei 191° und liefert beim Erhitzen einen Anflug breiter irisirender Blättchen. Das zur Darstellung dieser Verbindung erforderliche Chlorvaleryl wurde aus Phosphor-

oxychlorür und valeriansaurem Natron als farblose, leichtbewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit gewonnen.

Benzoylharnstoff (Zinin's Benzureïd) hatte ganz dieselben Eigenschaften wie Zinin's Präparat.

Auch die Zersetzung dieser sämmtlichen Harnstoffsubstitute beim Erhitzen in Cyanursäure und ein Amid hat der Verf. wie Zinin beobachtet.

---

4) *Der grüne Stoff der Coccodea viridis,*

einer Alge von grössern Teichen, mittelst Alkohol aus frischer Substanz ausgezogen und bei mässiger Wärme zur Trockne gedampft, zeigt nach Fürst zu Salm-Horstmar (Pogg. Ann. d. Physik u. Chemie, XCIV, p. 466 und XCV, p. 176) folgendes Verhalten:

Auf Platinblech vorsichtig erhitzt entwickelt er Dämpfe mit eigenthümlichem Geruch und verflüchtigt sich bei allmählich steigender Wärme vollständig, ehe das Platin glüht, und zwar ohne zu schmelzen und ohne Kohle zu hinterlassen.

In Alkohol und Essigäther löst er sich leicht auf, in warmem Wasser wird er erst milchig und löst sich dann auch mit gelblich-grüner Farbe, in Ammoniak mit gelber Farbe, in Kalilauge mit grünlich-gelber Farbe. Die alkoholische Lösung reagirt nicht auf Lakmus.

Das Verhalten des grünen Farbstoffes der Alge in der Wärme gleicht dem des Chlorophylls, das in den Lösungen und gegen Reagentien weicht aber davon ab, auch ist das Grün der alkoholischen Lösungen beider Stoffe verschieden von einander.

---

5) *Darstellung des schwefelbasischen Quecksilberchlorids auf trocknem Wege.*

Die von H. Rose entdeckte Verbindung $HgCl + 2HgS$ kann auch nach R. Schneider (Pogg. Ann. XCV, p. 167)

auf trocknem Wege erhalten werden, wenn man schwarzes Schwefelquecksilber oder Zinnober mit ungefähr dem achtfachen Gewicht an Quecksilberchlorid in Glasröhren einschmilzt und dann bis 350 — 400° erhitzt. Die Masse schmilzt zu einer gelblich-braunen Flüssigkeit, die erstarrend perlgrau emailartig wird. Nach Entfernung des überschüssigen Quecksilberchlorids durch kochendes Wasser bleibt ein schmutzig weisses, krystallinisches Pulver zurück, welches die Zusammensetzung HgCl+2HgS hat. Es hat im Uebrigen die Eigenschaften der auf nassem Wege dargestellten Verbindung, setzt sich aber wegen seiner krystallinischen Beschaffenheit leichter zu Boden.

---

6) *Krystallisirtes Zinnsulfuret.*

Das Einfach - Schwefelzinn lässt sich durch Zusammenschmelzen von Zinn und Schwefel bekanntlich nur schwierig rein darstellen. Es gelingt aber nach R. Schneider (Pogg. Ann. XCV, pag. 165), wenn man das auf nassem Wege dargestellte Schwefelzinn, nachdem es getrocknet ist, in wasserfreies schmelzendes Zinnchlorür so lange allmählich einträgt, als sich davon noch auflöst. Die in der Hitze dunkelbraune Auflösung wird nach dem Erstarren mit verdünnter Salzsäure vom überschüssigen Zinnchlorür befreit, und man findet dann Zinnsulfuret in grössern Krystallblättern ausgeschieden, die sich durch Schlämmen von einem amorphen schwarzbraunen Pulver (vielleicht auch Zinnsulfuret) leicht trennen lassen.

Das so dargestellte Zinnsulfuret ist dunkelbleigrau, metallisch glänzend, von 4,973 spec. Gewicht, wird von kochender Salpetersäure nur schwierig angegriffen, aber von Salzsäure in der Siedhitze leicht gelöst. Die Analyse ergab für dasselbe die Zusammensetzung SnS.

---

7) *Verzinnung auf galvanischem Wege.*

Als Lösung des Zinnsalzes wendet man nach Roseleur und Boucher (*Chem. Gaz.* Febr. 1855. No. 296, p. 76) am zweckmässigsten das Pyrophosphat an und zwar in folgender Weise:

Wenn Gusseisen verzinnt werden soll, so löst man in 443 Preuss. Quart Regenwasser 12$^7/_8$ Pfund pyrophosphorsaures Natron, 1$^1/_7$ Pfd. käufliches Zinnchlorür und 3$^1/_5$ Pfd. geschmolzenes trocknes Zinnchlorür. Die Lösung wird bei einer Temperatur von 60—68° R. erhalten und in dieselbe das Eisen zugleich mit einigen Zinkstücken eingetaucht. Ist das Bad erschöpft, so trägt man wieder 10$^1/_4$ Unze pyrophosphorsaures Natron und eben so viel Zinnsalz ein. In demselben Bad kann auch Zink verzinnt werden; dann muss man aber eine galvanische Säule anwenden, deren positiver Pol am besten aus einer Zinnplatte besteht, die sich allmählich löst und so das ausgeschiedene Zinn wieder ersetzt.

Als Bad für Verzinnen des Zinks dient besser folgende Mischung: 1$^1/_7$ Pfd. trocknes und geschmolzenes Zinnchlorür, 5$^5/_7$ Pfd. pyrophosphorsaures Natron in 524 Quart Regenwasser gelöst.

---

8) *Legirung für Buchdruckerlettern.*

Nach einem J. R. Johnson ertheilten Patent (*Chem. Gaz.* Mai 1855. No. 301, p. 180) wird jetzt zweckmässiger die Masse zu Buchdruckerlettern aus Metallen zusammengesetzt, die eine härtere und zugleich dauerhaftere und zähere Legirung geben. Diese besteht nämlich aus 75 Th. Zinn und 25 Th. Antimon, kann aber auch in andern Verhältnissen dieser Metalle zusammengesetzt werden. Man kann auch allenfalls Blei zu dieser Legirung zusetzen, darf dann aber 50 p. C. derselben an Blei nicht überschreiten, ohne dass Härte und Zähigkeit der Masse schnell abnimmt und trotz der Anwesenheit des Zinns der gewöhnlichen

ıchdruckerlettermasse ganz ähnlich wird. Im Fall des ıeizusatzes schmilzt man erst das Blei und Zinn zusammen und setzt dann das Antimon zu, nachdem die flüsge Masse abgeschäumt ist.

Ist das Antimon mit fremden Metallen stark verunnigt, so ändert man das obige Verhältniss zwischen inn und Antimon etwas ab, indem man weniger Antimon immt.

---

9) *Efflorescirendes Chlorkalium.*

In einem Fall, wo kohlensaures Kali mit Kieselerde schmolzen und die Masse dann mit Salzsäure übergossen ar, bemerkte R. Warington (*Quart. Journ. of the Chem. c. Vol. VIII*, 30), dass eine Efflorescenz von mehre Zoll ngen seidenglänzenden Büsoheln, ähnlich denen des aumwollengrases oder den Filamenten der Distelwolle, ıtstand und dieselbe war reines Chlorkalium.

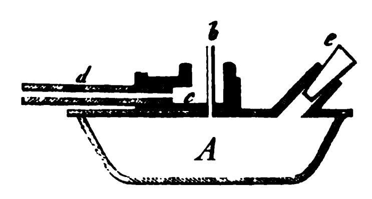
Unter dem Mikroskop sah man, dass diese Fäden ırer ganzen Länge nach in gewissen regelmässigen Abänden Einschnürungen hatten und sonach wie punktirt rschienen, und diese Einschnürungen entsprechen dem 'unkt eines neu entstandenen Krystalls. Der ganze Faden esteht nämlich aus einer grossen Anzahl aufeinandergeetzter Würfel, deren Durchmesser (durch den Abstand ler resp. Einschnürungen gemessen) $^1/_{10000}$ — $^1/_{20000}$ Zoll eträgt.

(Diese an einander gereihten Krystalle sind ein analoges Beispiel für die an einander gereihten Rhombenoctaëder les aus Lösungen krystallisirten Schwefels, den ich jüngst n sehr schönen Exemplaren aus alkoholischer Lösung erielt, in welcher Eisenchlorid mit Senföl in zugeschmolenen Gefässen lange Zeit einer höhern Temperatur ausesetzt war. W.)

---

10) *Neuer Gas-Schmelzofen.*

Unter diesem Namen beschreibt Pet. Hart (*Chem. Gaz.* Mai 1855. No. 301, p. 175) folgende Vorrichtung:



A ist ein Kupfergefäss von ungefähr 5 Zoll Durchmesser, verlöthet mit einem kupfernen Deckel, der zwei Oeffnungen hat; die eine davon dient zum Eingiessen des Wassers und ist mit dem Pfropfen *e* verschliessbar, in die andere ist die kleine kupferne Röhre *b* eingelöthet. Letztere steht gerade in der Mitte des senkrechten Theils eines Knierohrs *c*, in dessen horizontalen Theil ein Stück Gasleitungsrohr eingepasst ist, welches aus irgend einem Behälter Leuchtgas zuführt. Soll der Apparat in Gang gesetzt werden, so füllt man *A* halb voll Wasser, schliesst *e* recht fest und erhitzt zum Sieden. Dann lässt man durch *d* Gas eintreten und zündet dieses an. Der Wasserdampf, welcher aus *b* ausströmt, zersetzt sich in der Flamme des Gases und dieses brennt mit einer blauen, ausnehmend heissen Flamme. Ist der Wasserdampfstrahl zu stark, so bläst er die Flamme aus; man kann aber seine Stärke reguliren, je nachdem man das Wasserbad schwächer oder stärker erhitzt. Vor jedem neuen Gebrauch des Apparats sollte man mit einer Borste oder dergl. das Rohr *b* reinigen, damit nicht der Dampf gehindert ist auszutreten und zu starke Spannung erlangt.

Die Resultate der Wirkung dieses Heizapparats sind nach dem Verfasser so, dass ein Platintiegel in wenigen Secunden weissglühend wird und diess ist für die gewöhnlichen analytischen Operationen mehr als ausreichend.

11) *Die Einäscherung organischer Substanzen,*

ache, namentlich wenn sie stickstoffhaltig sind, grosse wierigkeiten darbietet, geht nach Slater (*Chem. Gaz.* 55. Febr. No. 295, p. 53) sehr leicht von Statten, wenn n die Substanz mit reinem trocknen und fein pulveriten *Bariumsuperoxyd* mischt und auf die gewöhnliche t glüht.

Die bisher übliche Einäscherung mittelst Platinchlorid anlasst stets Zersetzung der kohlensauren Salze und mittelst salpetersauren Ammoniaks verursacht in der gel, wenn nicht äusserst sorgsam operirt wird, einen rlust durch Heraussprützen aus dem Tiegel, während Oxydation durch Salpetersäure sehr viel Zeit kostet.

---

12) *Wasserhaltige kohlensaure Kalkerde*

t 5 Atomen Wasser, $\dot{Ca}\ddot{C}+5\dot{H}$, bildet sich nach J. Roth ogg. Ann. XCV, 172) in scharf begränzten vielflächigen ystallen aus, wenn man zu einem grossen Ueberschuss er gesättigten Lösung von $\dot{Na}\ddot{C}+\dot{H}\ddot{C}$ eine concentrirte sung von je 1 At. Kalksalz und 1 At. Magnesiasalz lpetersaure oder salzsaure Verbindung) hinzusetzt. Der ederschlag ist anfangs voluminös und amorph, wird aber er Kohlensäureentwicklung allmählich krystallinisch. trirt man die Flüssigkeit vom Niederschlag schnell ab d fügt zu ihr wieder 1 At. Kalksalz hinzu, so entsteht ieder $\dot{Ca}\ddot{C}+5\dot{H}$, späterhin scheiden sich auch bei wiederltem Verfahren Kugeln von $\dot{Ca}\ddot{C}$ aus, die sich in Rhomder verwandeln. Die Temperatur der Salzlösungen bei sem Versuch darf nicht über $+18^0$ C. sein; ob man s Magnesiasalz mit dem Kalksalz gemischt zur Natronsung setzt oder in Letzterer das Magnesiasalz auflöst und nn das Kalksalz zumischt, ist gleichgültig.

Entfernt man die Flüssigkeit sogleich von dem in ihr standenen Niederschlag, so enthält Letzterer neben koh-

lensaurem Kalk auch Magnesia, die später wieder vom Natronsalz gelöst wird.

Es bilden sich neben viel Kalkspathkugeln nur wenige Krystalle von $\dot{Ca}\ddot{C}+5\dot{H}$, wenn verdünnte Lösungen oder solche, die auf 1 At. $\dot{Mg}$-Salz mehr als 1 At. $\dot{Ca}$-Salz enthalten, angewendet werden, oder wenn zu einem Ueberschuss der Kalk-Magnesia eine Lösung von $\dot{Na}\ddot{C}+\dot{H}\ddot{C}$ gesetzt wird. Im letzten Fall entsteht die Fällung anfangs gar nicht, erst bei grösserem Zusatz des Natronsalzes.

Wird in die gesättigte Lösung des $\dot{Na}\ddot{C}+\dot{H}\ddot{C}$ Kohlensäure geleitet und dann das Kalk-Magnesia-Gemisch zugesetzt, so entsteht viel Kalkspath und nur wenig $\dot{Ca}\ddot{C}+5\dot{H}$.

Durch $\dot{K}\ddot{C}+\dot{H}\ddot{C}$ kann aus Kalk-Magnesiasalz kein $\dot{Ca}\ddot{C}+5\dot{H}$ erhalten werden, sondern nur $\dot{Ca}\ddot{C}$ und später das bekannte Doppelsalz von $\dot{K}\ddot{C}_2$ mit $\dot{Mg}\ddot{C}$. Auch bildet sich in einer Baryt-Magnesia-Salzlösung kein wasserhaltiger kohlensaurer Baryt.

Die Krystalle des $\dot{Ca}\ddot{C}+5\dot{H}$ zersetzen sich bald in der Mutterlauge, in Wasser und an der Luft, selbst in Canadabalsam eingehüllt.

---

13) *Analyse des Edingtonit.*

Die unbefriedigende einzige Analyse dieses Minerals, welche Turner angestellt, veranlasste Forster Heddle (Philos. Magaz. März 1855. Vol. IX. No. 58, p. 179) eine neue Untersuchung vorzunehmen, da er zufällig in den Besitz dieses seltenen Minerals gelangt war.

Die Mineralien, mit denen dasselbe gleichzeitig vorkam, sind Analcim, Harmotomzwillinge, Kalkspath, Rubellanglimmer, Grünerde, pseudomorph nach Kalkspath und Cluthalit.

Specifisches Gewicht (von 130 Gran bestimmt) = 2,69[illegible] Durchscheinend bis undurchsichtig. Farbe weiss, grauweiss, roth; krystallisirt und derb; der Verf. besitzt ein Exemplar von $2^1/_2$ Unzen Gewicht.

Die quantitative Analyse ergab als Zusammensetzung 100 Theilen:

		Sauerstoffverhältniss.
$\dddot{Si}$	36,98	21
$\dddot{\bar{Al}}$	22,63	12
$\dot{Ba}$	26,84	3
$\dot{H}$	12,46	12
$\dot{Ca}$ } $\dot{Na}$ }	Spur	
	98,91	

Die Formel $3\dot{Ba}\dddot{Si}+4\bar{Al}\dddot{Si}+12\dot{H}$ verlangt in 100 Th.:

$\dddot{Si}$	37,274
$\dddot{\bar{Al}}$	23,751
$\dot{Ba}$	26,514
$\dot{H}$	12,461

Es hatte also bei seiner Analyse Turner den Baryt :s Minerals gänzlich übersehen. Etwas Aehnliches trifft elleicht für den Glottalit Thomson's zu, welcher nur ein emenge aus Edingtonit und Harmatom zu sein scheint.

---

14) *Ueber Gummi-Mezgnit.*

Dieses auch unter den Namen „Muckeet" und „Musgnit" :kannte, neuerlich von Dr. G. G. Schumard beschrie-:ne Gummi soll, wie Campb. Morfitt (*Chem. Gaz.* März 155. No. 297, p. 86) berichtet, das Produkt eines Baumes in, der in den trocknen Hochebenen von West-Texas, eu-Mexico und den angrenzenden Indianergebieten sehr :rbreitet ist. Die Leichtigkeit, mit welcher es in grosser enge zu erhalten ist und sein wahrscheinlicher Werth ssen in ihm einen beachtenswerthen Handelsartikel er-icken und darum hat Fr. W. Alexander eine chemische nalyse desselben unternommen.

Das Gummi schmilzt halbflüssig von selbst aus und ldet erhärtet Tropfen und Klumpen von verschiedener rösse und Gestalt. Ein Exemplar, welches Dr. Schumard

mitgebracht hatte, bestand aus kleinen unregelmässigen Stücken und abgerundeten Kugeln von Haselnussgrösse, halbdurchsichtig und gelblich-weiss bis dunkel-bernsteingelb. Auf dem Bruch war es glänzend und liess sich leicht zu einem weissen Pulver zerreiben. Das spec. Gewicht war = 1,5. Die Zusammensetzung ungefähr folgende in 100 Theilen:

Wasser	11,640
Fremde Stoffe	0,236
Bassorin	0,206
Arabin	84,967
Asche	3,000
	100,049

Cerasin konnte nicht gefunden werden.

Bei der Verbrennung des Gummis in Sauerstoffgas wurden folgende Resultate erhalten:

C	43,63	43,10
H	6,11	6,50
O	47,26	47,40
Asche	3,00	3,00

Diese Zahlen stimmen nahe mit den bei der Analyse des Senegal-Gummis und des arabischen durch Guerin und Mulder erhaltenen überein. Eben so gleicht es auch diesen in seinen Eigenschaften: es ist unlöslich in absolutem, theilweis löslich in wässrigem Alkohol und giebt mit Wasser einen dicken Schleim.

Literatur.

Traité de chimie organique, par Charles Gerhardt. 11. Livraison. Paris, chez Firmin Didot frères. (Même maison à Leipzig.) 1855.

XXIII.
Ueber eine neue Verbindung des Rhodans mit Aetherin.

Von

Fr. L. Sonnenschein.

Die Isomerie des Metacetyls mit dem Allyl, so wie der knoblauchartige Geruch, welchen die aus der holländischen Flüssigkeit durch alkoholische Kalilösung erhaltene Verbindung C_4H_3Cl (Chloratherid, Chlorparaacetyl, Vinylchlorür) besitzt, lassen in derselben ein dem Allyl, C_6H_5, homologes Radical vermuthen.

Dieses gab Veranlassung zu einer Reihe von Arbeiten, die von dem Stud. Emil Meyer in meinem Laboratorium ausgeführt wurden, von denen ich hier Folgendes mittheile:

Zunächst wurde eine alkoholische Auflösung der holländischen Flüssigkeit ($C_4H_4Cl_2 = C_4H_3Cl + HCl$) mit einem gleichen Aequivalent Rhodankalium in einem zugeschmolzenen Glasrohr bei 100° erhitzt. Es war sehr bald eine Abscheidung von Chlorkalium zu bemerken. Nachdem die Menge desselben sich zu vermehren aufgehört hatte, wurde das Rohr nach dem Erkalten geöffnet und die von dem Chlorkalium abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit abdestillirt. Das Destillat, welches durch Wasser nicht getrübt wurde, hatte einen schwachen Geruch nach Meerrettig. Aus dem in der Retorte bleibenden Rückstand schieden sich beim Erkalten Krystalle ab, die beim Erwärmen oben auf schwimmende Oeltropfen bildeten, in mehr heissem Wasser sich lösten, beim Erkalten sich aber wieder als feine Nadeln daraus abschieden.

Der Inhalt der Retorte wurde eingedampft, wobei sich scharf riechende, die Schleimhaut der Nase und der Augen stark reizende, Dämpfe verflüchtigten. Nachdem durch wenig kaltes Wasser das überschüssige Chlorkalium und Rhodankalium entfernt worden war, wurde der krystalli-

nische Rückstand in heissem Wasser gelöst, aus welchem beim Erkalten sich die neue Verbindung in schönen Krystallen abschied.

Dieselbe hat einen eigenthümlichen Geruch, der zwischen dem des Meerrettigs und der *Asa foetida* steht, sie schmeckt stark stechend und verursacht ein Brennen auf der Zunge und im Schlunde. Auf der Haut bringt sie heftiges, bald vorübergehendes Jucken hervor, ohne Blasen zu ziehen. Beim Erwärmen für sich oder mit Wasser erregt sie Thränen und Niessen. Bei 90° schmilzt sie zu zu einem Oel, das schwerer als Wasser ist und nach dem Erkalten zu einer schön krystallinischen strahligen Masse erstarrt, die ein fettig-glänzendes Aussehen hat. Beim vorsichtigen Erhitzen im Oelbade sublimirt ein kleiner Theil, der grössere Theil verkohlt jedoch bald unter Entwicklung von Cyanwasserstoff, ammoniakalischen und andern Produkten. In Alkohol und Aether löst sich die Verbindung und scheidet sich beim Verdunsten krystallinisch wieder daraus ab; einmal wurden rhombische Tafeln beobachtet. In holländischer Flüssigkeit ist sie ebenfalls löslich, so dass, wenn Letztere bei der Darstellung im Ueberschuss vorhanden war, die durch Wasser abgeschiedenen Oeltropfen nicht krystallinisch erstarren. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° im Porcellanschiffchen geschmolzen und beim Verbrennen zwischen dem Chlorcalciumrohr und dem Kaliapparat ein 10 Zoll langes Rohr mit trocknem Bleisuperoxyd angebracht. Im Kali war nachher keine schweflichte Säure zu entdecken. Zur Schwefelbestimmung wurde die Verbindung mit rauchender Salpetersäure (in welcher sie unter Zersetzung leicht löslich ist) behandelt und nach Zusatz von chlorsaurem Kali eingedampft und geschmolzen. Der Stickstoff wurde aus dem Verlust bestimmt.

0,205 Grm. Substanz gaben 0,250 $\ddot{C}$ = 33,26 p. C. C und 0,054 $\dot{H}$ = 2,92 p. C. H.

0,347 gaben 1,120 $\dot{B}a\dddot{S}$ = 44,40 p. C. S.

Hieraus ergeben sich*):

			Berechn.	Gefund.
8C	48	600,00	33,33	33,26
4H	4	50,00	2,78	2,92
2N	28,01	350,12	19,45	—
4S	64	803,00	44,44	44,40
	144	1803,12	100,00	100,00

Sie ist also: $C_4H_4 + 2(C_2NS_2)$ = Zweifach-Rhodan-therin, oder $(C_4H_3 + C_2NS_2) + (H + C_2NS_2)$ und die Bil-ung auf einfacher Zersetzung beruhend.

Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenoxydsalzen cht die Reaction der Rhodanverbindungen; behandelt n jedoch die Verbindung mit Kali, in welchem sie sich cht unter Zersetzung löst (es entsteht augenblicklich anderer Geruch), so ergiebt die Lösung einen reich-hen, durch Eisenoxyd nachweisbaren Rhodangehalt. Aus r alkoholischen Lösung scheidet sich kohlensaures Kali . Aus Barytwasser fällt sie nach einigem Kochen koh-nsauren Baryt unter gleichzeitiger Bildung von Rhodan-rium. Frisch gefälltes Bleioxydhydrat wird durch Kochen it der Verbindung schwärzlich gefärbt, mit der abfiltrirten isung giebt Eisenchlorid nachher eine rothe Lösung. eit schneller geht die Bildung von Schwefelblei und die n Rhodan bei Zusatz von Kali vor sich. Durch Säuren ird kein Rhodanwasserstoff abgeschieden. Mit Salpeter-ure, namentlich mit rauchender, verschwindet der Geruch hr bald, jedoch findet die Bildung von Schwefelsäure st nach einigem Kochen statt.

Die alkoholische Lösung giebt mit einer alkoholischen uecksilberchloridlösung nach einiger Zeit eine weissen iederschlag. Mit einer wässrigen und alkoholischen Am-oniakflüssigkeit verschwindet der Geruch nicht sofort, doch tritt sehr bald eine weisse Trübung ein, der nach inigen Tagen ein flockiger Niederschlag folgt, indess in er Lösung Rhodanammonium nachzuweisen ist.

Wenn nun die holländische Flüssigkeit als bestehend us: $C_4H_3Cl + HCl$ angenommen wird, so ist die neue

*) Nach Weber's Tabellen.

Verbindung, wie schon oben angegeben worden, $C_4H_3\overset{\prime\prime}{Cy}$ $+H\overset{\prime\prime}{Cy}$; kann also gleich der holländischen Flüssigkeit betrachtet werden, in welcher das Chlor durch das zusammengesetzte Radikal Rhodan ersetzt ist. Es müsste demnach der Körper $C_4H_3\overset{\prime\prime}{Cy}$ isolirt werden können, was mit Kali nicht leicht zu erreichen ist, weil ein Ueberschuss desselben zersetzend einzuwirken scheint. Vorläufig wurde eine alkoholische Lösung von C_4H_3Cl mit Rhodankalium behandelt und eine senfartig riechende Flüssigkeit erhalten, aus welcher jedoch bis jetzt nichts isolirt werden konnte. Ferner ist es von Interesse, die dem Senföl entsprechenden Verbindungen mit Schwefelquecksilberchlorid und Platinchlorid, ausserdem die durch Ammoniak damit hervorgebrachten Produkte darzustellen, ebenfalls die Existenz einer entsprechenden Verbindung des Senföls mit Rhodanwasserstoffsäure nachzuweisen, worüber die Arbeiten fortgesetzt werden.

XXIV.

Ueber die Einwirkung des Anilins auf Isatin, Bromisatin und Chlorisatin.

Von

A. Engelhardt.

(Bullet. de St. Petersbourg.)

Bei der Einwirkung von trocknem Ammoniak auf ein Lösung von Isatin in wasserfreiem Weingeist erhi[elt] Laurent, wie bekannt, Imesatin, dessen Bildung folgendermassen ausgedrückt wird:

$$\underbrace{C_{16}H_5NO_4}_{\text{Isatin.}}+NH_3-H_2O_2=\underbrace{C_{16}H_6N_2O_2}_{\text{Imesatin.}}.$$

Ich machte dieselbe Reaction mit Anilin und erhi[elt] bei der Einwirkung von Anilin auf Isatin, Bromisatin un[d]

Chlorisatin, dem Imesatin ähnliche Verbindungen. Diese Verbindungen, welche ich *Phenyl-Imesatin*, *Phenyl-Bromimesatin* und *Phenyl-Chlorimesatin* nenne, sind Copulationen des Isatins, Bromisatins und Chlorisatins mit Anilin, unter Abscheidung eines Atoms Wasser (H_2O_2) und zwar:

1) *Phenyl-Imesatin*

$$= C_{28}H_{10}N_2O_2 = C_{16}H_5NO_5 + C_{12}H_7N - H_2O_2.$$

2) *Phenyl-Bromimesatin*

$$= C_{28}H_9BrN_2O_2 = C_{16}H_4BrNO_4 + C_{12}H_7N - H_2O_2.$$

3) *Phenyl-Chlorimesatin*

$$= C_{28}H_9ClN_2O_2 = C_{16}H_4ClNO_4 + C_{12}H_7N - H_2O_2.$$

1) *Phenyl-Imesatin.* $C_{28}H_{10}N_2O_2$.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man 7,35 Th. Isatin in einer geringen Menge Weingeist auflöst, alsdann zu dieser Lösung 4,65 Theile Anilin hinzufügt, bis zum Kochen erwärmt und zur Abkühlung hinstellt.

Nach einiger Zeit (zuweilen nach einigen Tagen, wenn nämlich zu viel Weingeist angewandt und das Isatin, so wie das Anilin nicht in äquivalenter Menge genommen wurden) bildet sich in der erkalteten Flüssigkeit eine Menge gelber, nadelförmiger, zu Sternen gruppirter Krystalle. Die Mutterlauge, von diesen Krystallen abgegossen und eingedampft, giebt eine neue Menge, jedoch weniger reiner Krystalle. Aus 7,35 Grm. Isatin und 4,65 Grm. Anilin erhielt ich im Ganzen 10,5 Grm. Phenyl-Imesatin.

Das auf diese Weise erhaltene Phenyl-Imesatin wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. Das Phenyl-Imesatin krystallisirt aus Weingeist in glänzenden, gelben, nadelförmigen, zu Sternen gruppirten Krystallen; unter der Lupe stellen diese Nadeln feine, durchsichtige, scharf zugespitzte Prismen dar. Sie lösen sich leicht in kochendem Weingeist, bedeutend schwerer in kaltem; die Lösung hat eine orangegelbe Farbe. In kochendem Wasser sind sie äusserst schwer löslich, die Lösung ist gelb gefärbt und setzt nach dem Erkalten Flocken ab, welche aus sehr feinen goldgelben

Nadeln bestehen. In Aether ist das Phenyl-Imesatin löslich.

Beim Erhitzen auf Platinblech schmilzt es anfangs zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer amorphen Masse gesteht; dann zersetzt es sich, indem es viel Kohle hinterlässt und einen gelben Dampf entwickelt, der unangenehm auf die Athmungswerkzeuge wirkt.

Die weingeistige Lösung des Phenyl-Imesatin nimmt auf Zusatz von Salzsäure beim Kochen eine rothe Farbe an; beim Erkalten dieser Lösung setzt sich Isatin in Form rother, flacher Prismen ab und in der Lösung bleibt salzsaures Anilin, welches leicht an der Reaction mit Schwefelsäure und saurem chromsauren Kali, so wie am Niederschlage mit Platinchlorid erkannt wird.

0,497 Grm. Phenyl-Imesatin gaben nach der Zersetzung mit Salzsäure 0,302 Grm. Isatin.

In Salpetersäure löst es sich beim Erwärmen mit rother Farbe und zwar ohne Entwicklung rothbrauner Dämpfe. In starker Schwefelsäure löst es sich und bildet eine dunkelrothe Flüssigkeit, welche beim Verdünnen mit Wasser eine gelbe Farbe annimmt.

Beim Erwärmen mit starker wässriger Kalilösung nimmt es zuerst eine dunkelrothe Farbe an, nachher zersetzt es sich, indem es Anilin abscheidet und eine gelbe Lösung (von isatinsaurem Kali) bildet. Diese Lösung wird auf Zusatz von Salzsäure braun und giebt beim Abdampfen und nachherigen Abkühlen Isatin.

0,4013 Grm. Phenyl-Imesatin gaben beim Verbrennen 1,119 Grm. Kohlensäure und 0,184 Grm. Wasser.

0,3163 Grm. Phenyl-Imesatin gaben bei der Stickstoffbestimmung 0,290 Grm. Platin.

		Berechnet.	Gefunden.
C_{28}	168	75,67	76,04
H_{10}	10	4,51	5,09
N_2	28	12,61	12,96
O_2	16	7,21	
$C_{28}H_{10}N_2O_2$	222	100,00	

2) *Phenyl-Bromimesatin.* $C_{28}H_9BrN_2O_2$.

Um diese Verbindung zu bereiten, wurden 4,62 Grm. romisatin in kochendem Weingeist gelöst, zu dieser Lösung 1,86 Grm. Anilin gefügt, alles gekocht, etwas eingedampft und abkühlen gelassen. Es setzten sich nach dem rkalten orangebraune Nadeln ab und aus der Mutterlauge urde beim Abdampfen eine neue Menge derselben erlten; diese reinigte ich durch Umkrystallisiren aus 'eingeist.

Das aus Weingeist krystallisirte Phenyl-Bromimesatin ldet schöne orangegelbe, seidenglänzende, flache Nadeln, lche sehr leicht in kochendem Weingeist löslich sind, gegen sich in kaltem Weingeist weniger lösen; in koendem Wasser sind sie beinahe ganz unlöslich, doch bt sich hiebei das Wasser mit schwach gelber Farbe.

Die weingeistige Lösung des Phenyl-Bromimesatin, it kochender Salzsäure behandelt, färbt sich roth und rsetzt sich in Bromisatin, welches sich beim Abkühlen r Lösung absetzt, und in Anilin, welches als salzsaures lz in Lösung bleibt.

Beim Erwärmen mit wässriger Kalilösung färbt sich s Phenyl-Bromimesatin anfangs dunkelroth, nachher zertzt es sich, scheidet Anilin ab, und es bildet sich eine lbe Lösung (von bromisatinsaurem Kali), welche sich im Erwärmen mit Salzsäure röthet und Bromisatin abheidet.

0,392 Grm. der Substanz gaben beim Verbrennen 0,811 rm. Kohlensäure und 0,125 Grm. Wasser.

		Berechn.	Gefund.
C_{28}	168	55,81	56,42
H_9	9	2,99	3,54
Br	80	26,58	
N_2	28	9,30	
O_2	16	5,32	
$C_{28}H_9BrN_2O_2$	301	100,00	

3) *Phenyl-Chlorimesatin.* $C_{28}H_9ClN_2O_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 3,5 Grm. lorisatin in 90-procentigem kochenden Weingeist gelöst,

zu dieser Lösung 2,5 Grm. Anilin gefügt, alsdann erw
etwas eingedampft und zur Abkühlung gestellt. Es se
sich alsdann aus der Flüssigkeit rothbraune, scharf :
spitzte, flache Prismen ab, welche zu Bündeln gru
waren.

Das Phenyl-Chlorimesatin löst sich sehr leicht i
chendem Weingeist und auch ziemlich leicht in ka
Es krystallisirt aus stark und plötzlich abgekühltem
geist in orangegelben Nadeln, welche so sehr den N
des Phenyl-Bromimesatin ähneln, dass man sie schw
unterscheiden vermag. Beim allmählichen Erkalten
weingeistigen Lösung des Phenyl-Chlorimesatin krysta
es in flachen zugeschärften rothbraunen Prismen. In W
ist es sehr schwer löslich, doch ertheilt es demselben
gelbliche Farbe. Die weingeistige Lösung des Ph
Chlorimesatin zersetzt sich durch Salzsäure in Chlori
und Anilin. Mit einer wässrigen Kalilösung erwärmt,
bindet sich Anilin und es bildet sich eine gelbe Lö
(von chlorisatinsaurem Kali), welche sich beim Erwä
mit Salzsäure röthet und Chlorisatin abscheidet.

0,343 Grm. der Substanz gaben beim Verbrennen
Grm. Kohlensäure und 0,122 Grm. Wasser.

		Berechn.	Gefund.
C_{28}	168	65,50	66,07
H_9	9	3,51	3,95
Cl	35,5	13,84	
N_2	28	10,91	
O_2	16	6,24	
$C_{28}H_9ClN_2O_2$	256,5	100,00	

Ich versuchte ebenfalls, das Isatin mit *Nitranilin*
Tribromanilin zu copuliren, doch gelang mir dieses n
auch versuchte ich die Einwirkung des Chlorbenzoyl
Imesatin, wobei beim Erwärmen sich Salzsäure entwicl
und der Rückstand, mit Kali behandelt, den Geruch
Benzonitrils und das Ansehen einer braunen harzart
Masse hatte.

Meines Erachtens ist die Reaction folgende:

$$\underbrace{C_{16}H_6N_2O_2}_{\text{Imesatin.}} + C_{14}H_5O_2Cl \text{ giebt } \underbrace{C_{16}H_5NO_4}_{\text{Isatin.}} + C_{14}H_5N + H$$

Hierbei zersetzt sich das Isatin mit einem Ueberschuss des Chlorbenzoyls und bildet die harzige Masse.

Bei Erforschung der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Isatin bemerkte ich, dass bei schwacher Erwärmung das Isatin sich im Chlorbenzoyl auflöst und beim Erkalten ohne Veränderung herauskrystallisirt; beim heftigen Erwärmen aber entsteht eine Zersetzung, wobei sich eine schwarze kohlige Masse bildet; einmal sogar erhielt ich ein dunkelblaues krystallinisches Pulver, welches sich kaum in Weingeist löste.

XXV.

Ueber die Einwirkung des Bromanilins und Chloranilins auf Isatin.

Von

A. Engelhardt.

(Bullet. de St. Petersbourg.)

Die Analogie der chemischen Reactionen des Bromanilins und Chloranilins mit Anilin in Betracht ziehend, untersuchte ich die Einwirkung derselben auf Isatin und erhielt dabei Verbindungen, ähnlich dem *Phenyl-Bromimesatin* und *Phenyl-Chlorimesatin*, deren Beschreibung in der vorhergehenden Abhandlung: „*Ueber die Einwirkung des Anilins auf Isatin, Bromisatin und Chlorisatin*" enthalten ist.

Diese Verbindungen, welche ich *Chlorophenyl-Imesatin* und *Bromophenyl-Imesatin* nenne, sind Copulationen des Chloranilins und Bromanilins mit Isatin, unter Ausscheidng eines Atoms Wasser (H_2O_2) und zwar:

Bromophenyl-Imesatin

$$= C_{28}H_9BrN_2O_2 = \underbrace{C_{16}H_5NO_4}_{\text{Isatin.}} + \underbrace{C_{12}H_6BrN}_{\text{Bromanilin.}} - H_2O_2.$$

Chlorophenyl-Imesatin

$$= C_{28}H_9ClN_2O_2 = \underbrace{C_{16}H_5NO_4}_{\text{Isatin.}} + \underbrace{C_{12}H_6ClN}_{\text{Chloranilin.}} - H_2O_2.$$

Bromophenyl-Imesatin und *Chlorophenyl-Imesatin* sind isomer dem *Phenyl-Bromimesatin* und *Phenyl-Chlorimesatin*, aber in Ersteren ersetzen Brom und Chlor den Wasserstoff im Rückstande vom Anilin, während in den Letzteren Brom und Chlor den Wasserstoff im Rückstande von Isatin ersetzen.

I. *Bromophenyl-Imesatin* $C_{28}H_9BrN_2O_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 3,151 Grm. Isatin in einer geringen Menge kochenden gewöhnlichen Weingeistes (von 80 p. C.) gelöst, alsdann 3,685 Grm. Bromanilin, gelöst in einer geringen Menge Weingeist, zugegossen, einige Zeit gekocht und erkalten gelassen. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer Masse feiner orangegelber Nadeln, welche auf ein Filter gesammelt, mit schwachem Weingeist gewaschen und zuletzt aus kochendem Weingeist umkrystallisirt wurden. Ich erhielt aus 3,151 Grm. Isatin und 3,685 Grm. Bromanilin, im Ganzen 5,683 Grm. Bromophenyl-Imesatin.

Das Bromophenyl-Imesatin krystallisirt aus Weingeist in schönen, feinen, haarförmigen, biegsamen Nadeln, zu Sternen gruppirt, von orangegelber Farbe und Seidenglanz. Beim Erhitzen auf Platinblech schmilzt es, nachher zersetzt es sich und hinterlässt viel Kohle.

In Wasser ist es beinahe unlöslich, doch ertheilt es demselben eine schwach gelbe Farbe; in kochendem Weingeist ist es leicht löslich, viel weniger in kaltem. In starker Salzsäure löst es sich beim Erwärmen unter Zersetzung und giebt eine rothe Lösung, welche nach dem Erkalten kleine rothe Krystalle von Isatin abscheidet, während die abgegossene Mutterlauge beim Verdünnen mit Wasser und auf Zusatz von Aetzkali einen weissen Niederschlag von Bromanilin giebt, welcher beim Erwärmen der Flüssigkeit zu ölartigen Tropfen schmilzt.

Die weingeistige Lösung des Bromophenyl-Imesatins,

mit Salzsäure gekocht, zersetzt sich in Isatin und salzsaures Bromanilin.

Beim Erwärmen mit einer wässrigen Lösung von Aetzkali färbt sich das Bromophenyl-Imesatin anfangs roth, dann löst es sich auf, indem es Bromanilin abscheidet und eine gelb gefärbte Lösung bildet (von isatinsaurem Kali), welche auf Zusatz von Salzsäure sich röthet und Isatin abscheidet.

Zur Analyse wurde das Bromophenyl - Imesatin bei 120° C. getrocknet. 0,3768 Grm. der Substanz gaben beim Verbrennen 0,780 Grm. Kohlensäure und 0,119 Grm. Wasser, welches entspricht:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{28}	168	55,81	56,45
H_9	9	2,99	3,50
Br	80	26,58	
N_2	28	9,30	
O_2	16	5,32	
$C_{28}H_9BrN_2O_2$	301	100,00	

II. *Chlorophenyl-Imesatin* $C_{28}H_9ClN_2O_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 2,325 Grm. Isatin in kochendem Weingeist gelöst, zur heissen Lösung wurde alsdann eine weingeistige Auflösung von 2,012 Grm. Chloranilin gegossen, gekocht und abkühlen gelassen. Es setzten sich nach dem Erkalten orangegelbe Nadeln ab, welche, auf ein Filter gesammelt, mit Weingeist gewaschen und zuletzt aus kochendem Weingeist umkrystallisirt wurden. Ich erhielt im Ganzen 3,129 Grm. Chlorophenyl-Imesatin.

Dasselbe krystallisirt aus Weingeist in orangegelben, haarförmigen, zu Sternen und Kugeln gruppirten Nadeln. Das Chlorophenyl-Imesatin ist ausserordentlich ähnlich der vorigen Verbindung, nur ist es etwas gelber von Farbe.

In Wasser ist es unlöslich, in kochendem Weingeist leicht, in kaltem weniger löslich.

Die weingeistige Lösung des Chlorophenyl-Imesatins zersetzt sich beim Kochen mit Salzsäure in Isatin und salzsaures Chloranilin. Mit wässriger Kalilösung zersetzt es sich beim Erwärmen, indem es Chloranilin abscheidet und eine gelbe Lösung von isatinsaurem Kali bildet.

Das Chlorophenyl - Imesatin wurde zur Analyse bei 100° C. getrocknet.

0,3596 Grm. der Substanz gaben beim Verbrennen 0,871 Grm. Kohlensäure und 0,121 Grm. Wasser.

		Berechnet.	Gefunden.
C_{28}	168	65,50	66,05
H_9	9	3,51	3,73
Cl	35,5	13,84	
N_2	28	10,91	
O_2	16	6,24	
$C_{28}H_9ClN_2O_2$	256,5	100,00	

Es wurde ferner die Einwirkung des Chlorbenzoyls auf Nitranilin und Chloranilin von mir untersucht; es entsteht hiebei eine ähnliche Reaction, wie bei der Einwirkung des Chlorbenzoyls auf Anilin vor sich geht und es entstehen Verbindungen, ähnlich dem *Phenyl-Benzamid*, nämlich:

Nitrophenyl-Benzamid

$$C_{26}H_{10}N_2O_6 = (C_{14}H_5O_2)(C_{12}H_4[NO_4])HN.$$

0,58 Grm. nadelförmiger Krystalle von Nitranilin wurden mit Chlorbenzoyl übergossen, wobei das Nitranilin sich weiss färbte, das sonstige Ansehen der Nadeln sich aber nicht veränderte. Bei schwachem Erwärmen entstand eine Reaction; es entwickelte sich Salzsäure, nachher löste sich Alles auf, und die Lösung bildete nach dem Erkalten eine harte krystallinische Masse. Diese feste Masse wurde mit kochendem Wasser und einer Lösung von kohlensaurem Kali behandelt und der Rückstand in kochendem Weingeist gelöst, woraus das Nitrophenyl-Benzamid beim Erkalten sich in dünnen perlmutterglänzenden Tafeln absetzte. Diese wurden zur Reindarstellung nochmals aus kochendem Weingeist umkrystallisirt*).

Beim Erwärmen mit geschmolzenem Aetzkali zersetzt sich das Nitrophenyl-Benzamid und bildet eine braune Masse, welche nach dem Auflösen in Wasser auf Zusatz

---

*) Diese Verbindung wurde schon früher von Herrn Zinin dargestellt, welcher die Güte hatte, mir davon eine kleine, doch zur Analyse genügende Menge zu geben.

von Salzsäure einen gallertartigen Niederschlag bildet, der sich in Weingeist nicht auflöst.

0,3718 Grm. Nitrophenyl-Benzamid gaben beim Verbrennen 0,8818 Grm. Kohlensäure und 0,146 Grm. Wasser.

		Berechnet.	Gefunden.
C_{26}	156	64,46	64,68
H_{10}	10	4,13	4,36
N_2	28	11,57	
O_6	48	19,84	
$C_{26}H_{10}N_2O_6$	242	100,00	

Chlorophenyl-Benzamid

$$C_{28}H_{10}ClN_2O_2 = (C_{14}H_5O_2)(C_{12}H_4Cl)HN.$$

Eine geringe Menge Chloranilins wurde mit Chlorbenzoyl übergossen, wobei sogleich Erwärmung und Entwickelung von Salzsäure entsteht. Schwaches Erhitzen befördert diese Reaction noch mehr. Die sich bildende harte Masse wurde mit kochendem Wasser und einer Lösung von kohlensaurem Kali behandelt; der erhaltene Rückstand löst sich schwer in kochendem Weingeist und krystallisirt beim Erkalten in kleinen, durchsichtigen, sechsseitigen Tafeln. Beim Erhitzen mit geschmolzenem Aetzkali zersetzen sie sich schwer und es entwickelt sich Chloranilin.

XXVI.

Ueber einige neue Körper aus der Propylenylreihe.

Von

N. Zinin.

(Bullet. de St. Petersbourg.)

Die Gruppe C_6H_5 ist derselben Ersetzungen fähig, welche den Aethylgruppen C_nH_{n+1} eigenthümlich sind, und bei der Copulirung dieser Gruppe mit Säuren erhält man Körper, welche den Aethylverbindungen dieser Säuren entsprechen. Das Jodpropylenyl verhält sich wie eine der

Jodwasserstoffsäure entsprechende Verbindung und die alkoholische Auflösung desselben wirkt schon, obgleich nur langsam, auf Kalisalze ein. Bringt man aber Jodpropylenyl mit Silbersalzen zusammen, so findet bald eine starke Erhitzung des Gemenges statt, das Silbersalz verwandelt sich in Jodsilber, und es bilden sich neutrale Körper, welche sowohl die Propylenylgruppe als auch die in dem angewandten Silbersalze enthaltene Säuregruppe enthalten. Die Reaction ist rein, und, wenn eine hinreichende Menge Silbersalz genommen wird, so entspricht die erhaltene Menge des Körpers jederzeit genau der des angewandten Jodpropylenyls.

Gutgetrocknetes, reines essigsaures Silber wurde in einer Retorte mit nahezu seinem Aequivalent Jodpropylenyl übergossen (gewöhnlich wurde ein kleiner Ueberschuss des Silbersalzes genommen) und das Gemenge mit einem Glasstabe durcheinander gerührt; nach einigen Minuten begann die Einwirkung und, wenn nicht zu wenig von beiden Substanzen (wenigstens 4 Grm. von jeder) angewendet worden, und die Retorte damit ungefähr bis zur Hälfte angefüllt war, so fand dabei eine hinreichende Erhitzung statt, um fast die ganze Menge des Acetopropylenyl überzudestilliren. Dabei geht übrigens ein wenig der Zersetzung entschlüpfendes Jodpropylenyl mit über, und um dies zu verhindern, richtet man den Apparat am besten so ein, dass das während der Reaction sich Verflüchtigende an den Wänden und im Halse der Retorte sich verdichtet und auf die Salzmasse zurückfliesst. Um nachhher die ganze Menge des gebildeten flüchtigen Produktes zu erhalten, setzt man die Retorte so tief als möglich in ein Chlorzink- oder Oelbad und erhitzt allmählich von 100 bis 110 oder 115° C. Das Gewicht des ganzen Apparates vor und nach dem Versuche bleibt dasselbe, folglich bilden sich keine gasförmigen Produkte und die Quantität des erhaltenen Acetopropylenyls entspricht der des angewandten Jodpropylenyls, wie folgende Versuche beweisen:

10,64 Grm. Jodprop. und 10,50 Grm. essigsaures Silber gaben 6,37 Grm. Acetoprop. = 59,7 p. C.

10,36 Grm. Jodprop. und 10,36 Grm. essigsaures Silber
ben 6,23 Grm. Acetoprop. = 60,1 p. C.

8,40 Grm. Jodprop. und 8,00 Grm. essigsaures Silber
ben 4,92 Grm. Acetoprop. = 58,5 p. C.

Der Berechnung zufolge soll man aber 59,9 p. C. er-
lten.

Die erhaltene Flüssigkeit destillirt man zuerst noch-
als über eine kleine Menge essigsauren Silbers, um einen
öglichen Rückhalt an Jodpropylenyl noch zu zersetzen,
nn über Bleioxyd und endlich für sich, wobei fast alles
i 105° C. übergeht. Diese Temperatur, bei welcher das
ine Acetopropylenyl beständig kocht, übersteigt den Koch-
nkt des Acetäthyls um eben so viel, als der Kochpunkt
s Jodpropylenyls über dem des Jodäthyls liegt. Das
etopropylenyl ist leichter als Wasser und löst sich nur
hr wenig in demselben auf, mischt sich aber in allen
rhältnissen mit Alkohol und Aether. Es reagirt neutral,
t einen dem Essigäther ähnlichen, aber etwas scharfen
eruch und einen scharfen ätherischen Geschmack.

0,341 gaben 0,743 Kohlensäure im Kaliapparate und
003 im Kalirohr, im Ganzen also 0,746, entsprechend
,66 p. C. Kohlenstoff; und 0,252 Wasser, entsprechend
21 p. C. Wasserstoff.

0,390 gaben 0,854 Kohlensäure im Kaliapparate und
004 im Kalirohre, im Ganzen also 0,885, entsprechend
0 p. C. Kohlenstoff; und 0,291 Wasser, entsprechend 8,29
asserstoff.

Die Formel $C_4H_3(C_6H_5)O_4$ verlangt 60 p. C. Kohlenstoff
nd 8 p. C. Wasserstoff.

Das Jodpropylenyl wirkt auch auf trocknes, krystalli
rtes benzoësaures Silber ein, hier muss man aber, um
les gebildete, flüchtige Produkt überzudestilliren, nach
r Vollendung der Reaction bis gegen 250° C. erhitzen.
eder bei der Einwirkung noch bei dem Ueberdestilliren
lden sich gasförmige Produkte, denn das Gewicht des
pparates vor und nach dem Versuche ist dasselbe. Die
enge des erhaltenen Produktes entspricht der Menge des
gewandten Jodpropylenyls:

10,8 Grm. Jodprop. und 15,00 Grm. benzoës. Silber gaben 10,2 Benzoprop. = 94,4 p. C.

Der Berechnung zufolge soll man aber 96,4 p. C. erhalten.

Die erhaltene Flüssigkeit destillirt man noch einm über eine kleine Menge benzoësaures Silber, dann wäsc man sie mit kohlensaurem Natron, trocknet sie mitte Chlorcalcium und destillirt sie endlich, zuerst über Bl oxyd und dann für sich, wobei fast alles bei 242° C. üb geht. Dies ist der Kochpunkt des Benzopropylenyls, w cher ebenfalls fast um 30° C. höher liegt, als der d Benzoëäthers. Das Benzopropylenyl ist eine ölartige Fl sigkeit, schwerer als Wasser, in welchem es unlöslich i mit Alkohol und Aether mischt es sich in allen Verhäl nissen, reagirt neutral und hat einen dem Benzoëät ähnlichen Geruch.

0,290 gaben 0,787 Kohlensäure im Kaliapparate u 0,003 im Kalirohre, im Ganzen 0,790, entsprechend 74 p. C. Kohlenstoff; und 0,169 Wasser, entsprechend 6,44 p. Wasserstoff.

Die Formel $C_{14}H_5(C_6H_5)O_4$ verlangt 74,04 p. C. Kohle stoff und 6,17 p. C. Wasserstoff.

Bei der Einwirkung von Jodpropylenyl auf kohle saures Silber erhält man eine ölartige, ätherische Flü sigkeit, welche leichter als Wasser und in demselben u löslich ist.

In Berührung mit Aetzkali, sowohl trocknem, als ein concentrirten wässrigen Auflösung desselben, erhitzen si die beiden beschriebenen Verbindungen und zerlegen si und zwar das Benzoëpropylenyl leichter als das Acetopr pylenyl. Bei vorsichtiger Destillation mit einem klein Ueberschusse von Kali eshält man als Rückstand vollko men weisse Kalisalze der entserechenden Säuren, und a Destillat aus beiden Körpern eine und dieselbe flüchti in allen Verhältnissen in Wasser lösliche Flüssigkeit v schwachem, aber stark die Lungen und Augen angreifende Geruche. Ihre genaue Untersuchung hoffe ich bald mit theilen zu können.

Jodpropylenyl (welches etwas Jod aufgelöst enthält) rbindet sich mit Quecksilber viel schneller und leichter s Jodmethyl und Jodäthyl. Das Gemenge verwandelt ch beim Schütteln sehr bald in eine krystallinische Masse n gelber Farbe, aus welcher heisser Alkohol und Aether icht die neugebildete Verbindung, das Jodhydrargopropyl, ausziehen. Wenn man die trockne Masse mit Alkohol auskocht, so erhält man beim Abkühlen silberglänznde Schuppen, welche, da sie in kaltem Alkohol nur hwer löslich sind, die ganze Flüssigkeit erstarren machen. Wasser ist dieser Körper fast ganz unlöslich; am Lichte mmt er, besonders beim Trocknen, eine gelbliche Farbe , behält aber dabei seinen Metallglanz und erleidet inen Gewichtsverlust. Beim Erhitzen bis 100° C. verchtigt er sich in der Form weisser, glänzender, rhomscher Tafeln, bei 135° schmilzt er und gesteht beim Erlten zu einer gelben krystallinischen Masse. Bei schneller d starker Erhitzung zerlegt er sich grösstentheils und ebt unter Zurücklassung eines kohligen Rückstandes ein elbes Sublimat, aus welchem Alkohol ein wenig unzertzter Substanz auszieht.

Beim Vermischen einer alkoholischen Lösung dieses örpers mit einer Lösung von salpetersaurem Silber heidet sich der ganze Jodgehalt desselben als Jodsilber . Silberoxyd mit einer alkoholischen Lösung des Körrs digerirt, verwandelt sich ebenfalls in Jodsilber; die üssigkeit nimmt eine starke alkalische Reaction an, und ebt beim Verdampfen eine dicke, syrupartige, in Wasser sliche, stark alkalische Masse, welche bei weiterem Ertzen sich verflüchtigt und dabei einen an Angelika und noblauch erinnernden Geruch verbreitet. Mit Säuren ebt diese Masse in Wasser und Weingeist lösliche Salze; as schwefelsaure Salz ist in Alkohol nicht sehr löslich nd setzt sich daraus als weisses Pulver ab, welches aus ugelförmig zusammengruppirten, mikroskopischen Schupen besteht.

Bei der Analyse erhielt ich von

0,5945 Jodhydrargopropylen 0,3795 geschmolzenen Jodilbers = 34,49 p. C. Jod.

1,148 gaben bei der Verbrennung 0,400 Kohlen im Kaliapparate und 0,004 im Kalirohre, also zusam 0,404, entsprechend 9,59 p. C. Kohlenstoff; und 0,143 ser, entsprechend 1,38 p. C. Wasserstoff.

Die Formel $C_6H_5Hg_2I$ verlangt 34,51 p. C. Jod, p. C. Kohlenstoff und 1,35 p. C. Wasserstoff.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass der durch die wirkung des Silberoxyds auf Jodhydrargopropylenyl stehende Körper sowohl in seinen Eigenschaften als in seiner Zusammensetzung dem Hydrargäthyloxyde spricht und Hydrargopropyloxyd ist, so dass also auch dieser Hinsicht die Gruppe C_6H_5 sich den Aethylgru analog verhält.

XXVII.

Ueber die Reproduktion des Alkohols Doppelt-Kohlenwasserstoff.

Von

Berthelot.

(*Compt. rend. t. XL, No 3. 1855, pag. 102.*)

Mein Verfahren ist folgendes:

1) Ich füllte einen grossen Ballon mit 31—32 l reinen, ölbildenden Gases und goss nach und nach Grm. reiner und gekochter Schwefelsäure zu, darauf e Kilogrammen Quecksilber und erhielt das Ganze anha in heftiger Bewegung. Das Elaylgas wurde allmählich sorbirt. Nach 53000 Erschütterungen wurde die Absorp zu geringe, weshalb ich die Bewegung einstellte. Ich f dass 30 Lit. vom Elaylgas absorbirt worden waren. Hie fügte ich das 5—6fache Volumen der Schwefelsäure Wasser zu und destillirte. Durch wiederholte Destill und Abscheidung mittelst kohlensauren Kalis, erhielt schliesslich 52 Grm. Alkohol, der, wie sich aus dem Gewichte ergab, 45 Grm. absoluten Alkohol enthielt.

Gewicht repräsentirt ³/₄ des absorbirten ölbildendes Gases, der Rest ist im Laufe des Versuchs verloren gegangen.

2) Dieser Alkohol besitzt einen spirituösen Geruch mit einer durchdringenden Beimischung, welcher sich bei Destillation der schwefelweinsauren Salze ebenfalls findet. Er destillirt fast ganz bei 79—81° und verbrennt mit der Flamme des gewöhnlichen Alkohols, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Er löst reichlich Chlorcalcium und mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen.

3) Eine Quantität dieses Alkohols, der 3,1 Grm. absoluten Alkohol enthielt, wurde mit Schwefelsäure und Sand, nach dem Verfahren von Wöhler, destillirt und gab 1,5 Lit. Gas, welches 1,25 Lit. ölbildendes Gas enthielt, d. i. ⁵/₆ von der dem angewandten Alkohol entsprechenden Menge. Mit gewöhnlichem Alkohol erhielt ich gleiche Resultate.

Das so bereitete ölbildende Gas besitzt die normalen Eigenschaften, es wird von gewöhnlicher Schwefelsäure (3000maliges Schütteln), eben so von Brom und Jod absorbirt; von Letzterem unter Bildung des charakteristischen festen Jodürs. Es gab bei dem Verpuffen 2 Vol. Kohlensäure und absorbirte 3 Vol. Sauerstoffgas.

4) 10 Th. meines Alkohols (als absoluten betrachtet) gaben mit einem Gemische von Schwefelsäure und Essigsäure destillirt 20 Th. rohen Essigäther. Die Rechnung verlangt 19 Th. wasserfreien Essigäther.

Dieser Aether wurde bei 100° schnell von Kali zersetzt und gab wieder Essigsäure und Alkohol von völlig reinem Geruch.

5) Das Gesagte scheint über die Natur der aus ölbildendem Gas erhaltenen Flüssigkeiten keinen Zweifel mehr zu lassen. Um jedoch noch grössere Sicherheit zu erlangen, habe ich die Versuche in folgender Weise abgeändert:

a. Ich brachte das Gas in ein mit concentrirter Schwefelsäure gefülltes Gasometer und schüttelte während einiger Minuten heftig. Das Gasometer enthielt noch ¹/₄ Schwefelsäure. Alsdann füllte ich das Gas über Quecksilber in 1 Liter haltende Flaschen und liess es durch kochende

Schwefelsäure absorbiren. 3000 maliges Schütteln war nöthig, um die Absorption des Gases vollständig zu machen.

b. Das in einem mit Schwefelsäure gefüllten Gasometer gesammelte und gereinigte Elaylgas wurde langsam durch einen, rauchende Schwefelsäure enthaltenden, Liebig'schen Apparat geleitet. Ein Theil des Gases entging der Einwirkung der Säure. Derselbe wurde aber durch Schütteln mit gewöhnlicher Schwefelsäure absorbirt.

c. Ich bereitete ölbildendes Gas durch Einwirkung von Quecksilber und Chlorwasserstoffsäure auf das Jodür desselben,

$$C_4H_4J_2 + 4Hg = C_4H_4 + 2Hg_2J,$$

und liess das Gas durch Schwefelsäure absorbiren.

Die mit dem ölbildenden Gase vereinigte Schwefelsäure wurde in jedem der drei Versuche gesättigt, und zwar entweder mit kohlensaurem Baryt oder mit kohlensaurem Kalk. Ich erhielt so weinschwefelsaure Salze.

6) Das Barytsalz führte bei der Analyse zu der gewöhnlichen Zusammensetzung:

$$S_2O_6, C_4H_4, HO, BaO + 2aq.$$

Die Eigenschaften und die Krystallform dieses Salzes zeigten, dass es mit dem bei 100° beständigen weinschwefelsauren Barytsalz identisch ist.

7) Bei der Destillation mit essigsaurem Natron, buttersaurem und benzoësaurem Kali gab es Essigäther, Butteräther und Benzoëäther.

Der Letztere, $C_{14}H_6O_4, C_4H_4$, siedet bei 210°; er wurde analysirt. Mit Kali bei 100° behandelt, giebt er Benzoësäure und Alkohol.

Ich habe den Benzoëäther aus den Salzen jeder der drei Bereitungsweisen dargestellt.

8) Die bei dem zweiten Versuche angewendete rauchende Schwefelsäure gab ein beständiges, zerfliessliches Kalksalz (isäthionsauren Kalk), aus welchem kein Benzoëäther erhalten werden konnte. Dies bestätigt die Beobachtung von Magnus.

9) Um mit einem auf andere Weise dargestellten ölbildenden Gase Versuche anzustellen, behandelte ich 600 Lit.

Leuchtgas (aus Steinkohlen) mit Jod und erhitzte das erhaltene Produkt mit wässriger Kalilösung. Es entwickelte sich auf diese Weise ungefähr $^1/_4$ Lit. reines Elaylgas, welches bei der Verbrennung 2 Vol. Kohlensäure gab und 3 Vol. Sauerstoffgas absorbirte.

Dieses Gas wurde bei Behandlung mit Schwefelsäure nach 3000maligem Schütteln absorbirt. Es gab krystallisirten schwefelweinsauren Baryt und Benzoëäther. Letzterer lieferte mit Kalilauge wieder Benzoësäure und Alkohol.

Also Elaylgas bildet, wie es auch bereitet worden sein mag, Aether und Alkohol. Es ist dies das erste Beispiel*) einer Alkoholbereitung ohne Einfluss der Gährung.

Ich habe meine Versuche auch auf einen andern Kohlenwasserstoff, nämlich auf das Propylen, C_6H_6, ausgedehnt.

1) Wird Propylen in einen mit gekochter concentrirter Schwefelsäure gefüllten Liebig'schen Condensationsapparat gebracht, so wird es fast eben so leicht wie Kohlensäure von Kali absorbirt. Dabei findet Wärmeentwicklung statt.

Die mit Wasser verdünnte, filtrirte und dann destillirte Säure giebt eine spirituöse, eigenthümlich stark riechende Flüssigkeit, welche löslich in Wasser ist, aus dieser Lösung aber durch kohlensaures Kali gefällt wird.

2) Die concentrirte, aber noch Wasser enthaltende Flüssigkeit siedet bei 81 — 82°. In diesem Zustande ist ihre Dichte 0,817; sie mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen. Mit krystallisirtem Chlorcalcium bildet sie, je nach der Menge dieses Salzes, eine gleichartige Lösung oder zwei Schichten. Durch Zusatz von Wasser werden die beiden Schichten vereinigt, sondern sich aber beim Erhitzen wieder ab und vereinigen sich beim Erkalten dann auf's Neue. Diese Flüssigkeit brennt mit einer mehr leuchtenden Flamme als gewöhnlicher Alkohol und besitzt die Eigenschaften des Propylalkohols. In der That kann

*) Vergl. dagegen dies. Journ. LXV, p. 92. D. Red.

man mittelst derselben Propylen, Propyläther und propylschwefelsauren Baryt erhalten.

3) Mischt man sie mit Schwefelsäure und Sand und erhitzt, so schwärzt sie sich unter schneller Zersetzung. Dabei entweicht eine ansehnliche Quantität Propylen, C_6H_6, welches ungefähr mit $^1/_{20}$ eines andern brennbaren Gases gemischt ist. Das letztere Gas wird von Brom nicht absorbirt und scheint Propylhydrür, C_6H_8, zu sein.

4) Destillirt man die spirituöse Flüssigkeit mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Buttersäure, so erhält man buttersauren Propyläther

$$C_8H_8O_4, C_6H_6.$$

Ich habe diese Verbindung analysirt. Sie bildet eine neutrale Flüssigkeit, ist leichter als Wasser, destillirt unter 130° und besitzt einen dem Butteräther ähnlichen, aber unangenehmeren Geruch.

Sie wird ferner bei 100° von Kali vollständig zersetzt, indem sich wieder Buttersäure und Propylalkohol bilden.

Die Menge des Letzteren, welche man auf diese Weise erhält, beträgt ungefähr $^3/_7$ vom Gewichte des zur Zersetzung angewendeten Aethers.

5) Durch Destillation mit Schwefelsäure und Essigsäure erhält man, analog dem Essigäther, den essigsauren Propyläther, welcher ungefähr bei 90° siedet.

6) Mischt man Propylalkohol mit Schwefelsäure, erhitzt gelinde und sättigt dann mit kohlensaurem Baryt, so erhält man ein krystallisirbares Salz, propylschwefelsauren Baryt:

$$S_2O_6, C_6H_6, HO, BaO + 6aq.$$

Dieses Salz verliert sein Krystallwasser in der Leere und giebt mit benzoësaurem Kali bezoësauren Propyläther.

Bei einem anderen Versuche wurde, nachdem das Propylen durch Schwefelsäure absorbirt war, die Flüssigkeit nicht destillirt, sondern mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Ich erhielt so krystallisirten propylschwefelsauren Baryt mit verschiedenem Wassergehalt:

$S_2O_6, C_6H_6, HO, BaO + 6aq$; identisch mit dem aus Alkohol erhaltenen Salze.

$S_2O_6, C_6H_6, HO, BaO + 2aq$; entsprechend dem weinschwefelsauren Salze.

Beide Hydrate sind gleich beständig, aus beiden konnte ich den essigsauren, buttersauren und benzoësauren Propyläther erhalten*).

Man erhält also aus dem Propylen eben so Propylalkohol und seine entsprechenden Aetherarten, wie aus dem ölbildenden Gase den gewöhnlichen Alkohol. Die Bildung erfolgt aber bei dem Propylen noch schneller, deshalb versuchte ich letztere Verbindung direct mit Chlorwasserstoffsäure zu vereinigen. Das bei gewöhnlicher Temperatur mit rauchender Chlorwasserstoffsäure zusammengebrachte Propylengas wird allmählich von dieser absorbirt und verschwindet im Verlaufe einiger Wochen. Dieselbe Reaction erfolgt in einer zugeschmolzenen Glasröhre und ist bei 100° in 30 Stunden vollendet. Man erhält eine neutrale Flüssigkeit, welche leichter als Wasser ist und sich nicht in demselben löst. Nach dem Reinigen mit Kali und dem Destilliren dieser Flüssigkeit besteht dieselbe grösstentheils aus einem bei 40° siedenden, gechlorten Körper, welcher Geruch, Geschmack und die Flamme des Chlorwasserstoffäthers besitzt.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel des Chlorwasserstoffpropyläthers:

$$C_6H_6, HCl.$$

Dieser Versuch ist der umgekehrte von Thenard's Zersetzung des Chlorwasserstoffäthers. Er zeigt, dass das Propylen, wie das Ammoniak sich direct mit Salzsäure verbinden und diese neutralisiren kann.

---

*) Das Gemisch aus Propylen und rauchender Schwefelsäure giebt keine Aether.

XXVIII.
Ueber die Produkte der trocknen Destillation thierischer Substanzen.

Von

Thom. Anderson.

(Philos. Magaz. (4) IX. No. 58, pag. 214.)

(Fortsetzung von Bd. LXIV, p. 453.)

Zusammensetzung der Basen der Picolinreihe.

Um zu erfahren, zu welcher der drei Classen flüc tiger Basen Pyridin, Picolin und Collidin gehören, wurd dieselben der Einwirkung des Jodäthyls unterworfen.

Mischt man 1 Vol. wasserfreies Picolin und 2 V Jodäthyl unter einander, schmilzt das Gefäss zu und tau es nur ½ Minute lang ins Wasserbad, so wird unter h tiger Wärmeentwicklung die Flüssigkeit trübe und sond sich dann in zwei Theile. Der dickflüssige ölige schwim oben auf und unter diesem befindet sich ein leichtfl sigerer, das Jodäthyl. Ersterer erstarrt beim Erkalten nerhalb 24 Stunden zu einer krystallinischen Masse, wel durch Waschen mit etwas Aether-Alkohol gereinigt u durch Krystallisiren aus heissem Aether-Alkohol in schön silberglänzenden Platten erhalten wird. Dieselben si sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, name lich siedendem, und weniger leicht in Aether. Sie schmelz bei 100° zu einer ölartigen Flüssigkeit und bestehen 100 Theilen aus:

		Berechnet.
C	38,57	38,70
H	4,93	4,83
N	5,61	5,67
J	50,89	50,80

entsprechend der Formel:

$$C_{16}H_{11}N + HJ,$$

d. h. sie sind *Jodwasserstoff-Aethylpicolin*

$$C_{12}{}^{H_6}_{C_4H_5}N + HJ.$$

Setzt man zur Lösung dieses Salzes einige Tropfen Kalilauge, so bemerkt man nicht den Geruch einer flüchtigen Base, auch keine Sonderung der Flüssigkeit in zwei Theile. Diese tritt erst ein bei Zusatz einer grossen Menge concentrirter Kalilösung; es scheidet sich ein klebriges Oel aus, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt und zwar meistens gefärbt durch theilweise Zersetzungsprodukte. Kocht man mit der starken Kalilauge, so bildet sich allmählich eine flüchtige Base, diese ist aber, wie später angeführt werden soll, ein Zersetzungsprodukt. Es leuchtet daraus ein, dass das Aethyl-Picolin eine Ammoniumbase, $C_{12} \overset{H_7}{C_4H_5} N$, also die obige Verbindung =

$$C_{12} \overset{H_7}{C_4H_5} NJ$$

ist, demnach das Picolin eine Nitrilbase.

Das *Oxyd des Aethylpicolins* erhält man leicht, wenn die Jodverbindung mit Silberoxyd geschüttelt wird. Dieses muss aber in der Kälte geschehen und ohne einen grossen Ueberschuss von Silberoxyd, sonst tritt bald Zersetzung ein, indem sich die Flüssigkeit violett und hernach carmoisinroth färbt. Die klare farblose Lösung des Aethylpicolinammoniumoxyds reagirt stark alkalisch und hat einen schwachen eigenthümlichen Geruch, sie schmeckt stark kaustisch und reibt sich zwischen den Fingern wie Kalilauge. Sie absorbirt Kohlensäure, fällt Thonerde aus deren Salzen und löst sie, im Ueberschuss zugesetzt, wieder auf. Gegen andere Metallsalze verhält sie sich wie Kali- oder Natronlauge. Im luftleeren Raum verdampft gab sie eine harte gummiähnliche Masse, mit grünlich-metallischem Glanz, welche deliquescirte und in Wasser mit blutrother Farbe sich löste. Beim Kochen färbt sich die Lösung der Base tief dunkelroth und entwickelt den Geruch einer flüchtigen Base. Da schon beim Verdampfen im Vacuo Zersetzung eingetreten war, so wurde die Base selbst nicht analysirt, sondern die Salze derselben.

Aethylpicolin-Platinchlorid erhält man, wenn das Jodid des Aethylpicolins durch salpetersaures Silberoxyd zersetzt

und das Filtrat mit überschüssiger Salzsäure und hierauf mit Platinchlorid vermischt wird. Nach einigen Stunden scheidet sich das Doppelsalz in orangerothen schönen und grossen Krystallen aus. Es löst sich leicht in kaltem und heissem Wasser und erleidet erst nach langem Kochen eine Zersetzung. Die Analyse lieferte als Zusammensetzung $C_{16}H_{12}NCl + PtCl_2$, in 100 Th.

	Gefunden.			Berechnet.
C	29,15			29,33
H	3,76			3,66
Cl				32,54
N				4,31
Pt	29,75	29,78	29,91	30,16

Aethylpicolin-Goldchlorid scheidet sich aus einem Gemenge von salpetersaurem Aethylpicolin, Salzsäure und Goldchlorid allmählich in goldgelben Prismen aus, die nur spärlich in kaltem, leicht in heissem Wasser sich lösen, gar nicht in Alkohol und Aether. Das Salz wird durch Ammoniak und Kali in warmer Lösung sogleich zersetzt. Es besteht aus $C_{16}H_{12}NCl + AuCl_3$, in 100 Th.

	Gefunden.	Berechnet.
C	20,59	20,83
H	2,75	2,60
N		3,06
Cl		30,82
Au	42,73	42,69

Es wurde schon oben erwähnt, dass das freie Aethylpicolin beim Abdampfen sich zersetzt. Schneller geschieht dies, wenn die Lösung des Jodids mit Kali gekocht wird. Die Base, welche dabei abdestillirt, hat einen fauligen, stechenden Geruch und giebt mit Salzsäure ein in Alkohol lösliches Salz, welches mit Platinchlorid eine Verbindung eingeht, die der Formel $C_4H_8NPtCl_3$ entspricht, also Aethylamin enthält. Durch dieses Verhalten weicht das Aethylpicolin von den andern Ammoniumbasen wesentlich ab, indem es nicht als Zersetzungsprodukte eine Nitrilbase und einen Kohlenwasserstoff giebt (wie z. B. das Teträthylammonium in Trimethylamin und ölbildendes Gas zerfällt), sondern eine Amidbase und die Radicale, welche

in als Ersatzmittel der 3 Atome H im Ammonium des
colins betrachten muss. Der Rückstand von der oben-
wähnten Zersetzung bestand aus einer blutrothen amor-
en Substanz, die basischer Natur ist und mit Platin-
lorid ein Doppelsalz giebt, welches 39,92 p. C. Kohlen-
off, 4,54 p. C. Wasserstoff und 21,86 p. C. Platin ent-
lt.

Jodäthyl und Pyridin. Auf ähnliche Weise wie die vo-
ge Aethylverbindung bildet sich auch Aethylpyridin. Die
dverbindung desselben scheidet sich in sehr schönen,
ossen Krystallen aus, ist äusserst leicht in Wasser und
st eben so leicht in Alkohol und Aether löslich, ein
enig deliquescirend. Gegen Reagentien verhält sie sich
ie Aethylpicolin und giebt bei ihrer Zersetzung eben-
lls Aethylamin. Die Analyse lieferte die Formel

$$C_{14}H_{10}NJ.$$

Die freie Base ist sehr alkalisch, bildet meist leicht
lliche, krystallisirbare Salze und zersetzt sich beim
Kochen.

Das *Aethylpyridin - Platinchlorid* scheidet sich bei lang-
amer Bildung in granatrothen, rhombischen Tafeln aus,
$C_{14}H_{10}NCl + PtCl_2$, die in kaltem Wasser nur spärlich und
n Aether-Alkohol gar nicht löslich sind.

Die Goldverbindung, welche nicht analysirt wurde,
cheidet sich in schönen gelben Platten aus, die sich wenig
kaltem Wasser lösen und in kochendem sich leicht zer-
tzen.

Collidin und Jodäthyl. Das Produkt der Einwirkung
eser beiden Körper auf einander ist eine ölartige Flüs-
gkeit, die weder für sich, noch in Alkohol und Aether
löst zum Krystallisiren zu bringen ist. Es wurde daher
f die beim Picolin angegebene Weise das *Platindoppelsalz*
rgestellt, welches nur wenig löslich und kaum krystal-
isch ist und bei dem Verbrennen 27,65 p. C. Platin
ferte, die Rechnung für

$$C_{20}H_{16}NCl + PtCl_2$$

rlangt 27,78 p. C.

Die im Vorstehenden angeführten Thatsachen beweisen hinlänglich, dass Picolin und dessen Homologe als Nitrilbasen betrachtet werden müssen, d. h. als solche, die nur noch 1 At. Aethyl oder eines ähnlichen Radikals aufnehmen können, um in eine beständige sogenannte Ammoniumbase überzugehen. Ist dies ihre Constitution, so müssen wir nach unsern jetzigen Ansichten annehmen, dass jene Basen von einem Ammoniak abstammen, dessen 3 Atome Wasserstoff durch verschiedene Radikale ersetzt sind. Ueber die wirkliche Zusammensetzung dieser Radikale gestatten uns die bisherigen Versuche keine bestimmten Schlüsse, aber sie müssen jedenfalls von merkwürdig einfacher Zusammensetzung sein. Betrachten wir z. B. das Pyridin, so ist es klar, dass seine 10 Atome Kohlenstoff und 5 Atome Wasserstoff unter die 3 Radikale vertheilt sein müssen. Wie dieses in der That geschehen, wissen wir nicht, aber die Wahl zwischen den möglichen Anordnungen ist nicht gross. Die Anzahl der Letztern ist nach den bis jetzt bekannten Gesetzen für organische Verbindungen folgende:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_2 \\ C_4H_2 \\ C_2H \end{matrix}\right\} N \quad \left.\begin{matrix} C_4H_3 \\ C_4H \\ C_2H \end{matrix}\right\} N \quad \left.\begin{matrix} C_4H \\ C_4H \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} N \quad \left.\begin{matrix} C_4H \\ C_4H_2 \\ C_2H_2 \end{matrix}\right\} N \quad \left.\begin{matrix} C_6H_2 \\ C_2H_2 \\ C_2H \end{matrix}\right\} N$$

$$\left.\begin{matrix} C_6H_3 \\ C_2H \\ C_2H \end{matrix}\right\} N \quad \left.\begin{matrix} C_6H \\ C_2H \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} N \quad \left.\begin{matrix} C_6H \\ C_2H_2 \\ C_2H_2 \end{matrix}\right\} N$$

Von allen diesen Radikalen ist nur das Methyl bekannt und da C_6H und C_4H sehr unwahrscheinlich sind, so bleiben nur die an 1., 5. und 6. Stelle angeführten übrig. Ob eine von diesen Combinationen in den fraglichen Basen wirklich existirt, darüber geben die Versuche keinen Aufschluss; aber in Betracht aller Umstände halte ich es für wahrscheinlich, dass keine der Basen jene Radikale enthält, dass vielmehr dieselben zu einer Classe von Basen gehören, für welche wir bis jetzt keine Analogie besitzen.

Die Nomenclatur Hofmann's für seine neuen Basen schloss sich an schon bekannte Verbindungen an, Amide, Imide und Nitrile. Aber diese Analogie ist keineswegs

lkommen; denn wenn auch die erste Reihe mit den
iiden vergleichbar ist, so haben doch die beiden andern
; den Imiden und Nitrilen nicht viel Aehnlichkeit, im
gentheil lassen sie sich weit eher mit den von Gerhardt
d Chiozza neuerlich beschriebenen secundären und ter-
ren Amiden vergleichen, die durch ähnliche Processe aus
n primären Amiden entstehen, wie Hofmann's beide letz-
n Classen. Dies lehrt eine Vergleichung der Methyl-
sen mit den Benzoylamiden.

Methylamin.	Dimethylamin.	Trimethylamin.
$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}N$

Primäres Benzamid.	Secundäres Benzamid.	Tertiäres Benzamid.
$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}N$

Der Unterschied zwischen beiden Arten ist nur der,
ass in der einen das Ammoniak seine basischen Eigen-
:haften beibehält, in der andern sie verliert.

Die Constitution eines Imids oder Nitrils indessen ist
esentlich verschieden. Von den Ersteren kennen wir zu
enig, um genügende Schlussfolgerungen über ihre Zu-
mmensetzung zu machen. Nehmen wir aber das Benzo-
ril, $C_{14}H_5O$, als Beispiel für die Nitrile, so kann man
enbar dasselbe betrachten als ein Ammoniak, in welchem
Atome Wasserstoff durch ein einziges Radikal $C_{14}H_5$ er-
zt sind. Während also ein Amid durch Ersetzung eines
er mehrer Atome Wasserstoff in Ammoniak durch eine
iche Anzahl Moleküle eines einbasischen Radikals ent-
ht, kann ein Nitril als ein Ammoniak betrachtet werden,
ssen 3 Atome Wasserstoff durch *ein* Atom eines drei-
sischen Radikals ersetzt sind. Die nach dieser Ansicht
öglichen Combinationen veranschaulichen sich durch fol-
nde Formeln:

$$\left.\begin{matrix}X'\\H\\H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}X'\\X'\\H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}X'\\X'\\X'\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}X''\\H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}X''\\X'\end{matrix}\right\}N \quad X'''\}N$$

in denen X' X'' X''' beziehungsweise ein-, zwei- und dreibasische Radikale bedeuten. Die drei ersten Formeln repräsentiren entweder die Amide oder die Basen von Wurtz und Hofmann, je nachdem X' nicht basisch oder basisch ist; die letzte repräsentirt ein Nitril und die beiden andern zur Zeit noch unbekannte Substanzen.

Die bis jetzt bekannten Nitrile sind alle nicht basisch, aber ich halte es für sehr wahrscheinlich, dass die Basen der Picolinreihe wirkliche basische Nitrile sind, und dass z. B. im Pyridin das dreibasische Radikal $C_{10}H_5$ drei Atome Wasserstoff im Ammoniak ersetzt. Diese Annahme ist zwar nur hypothetisch, aber wir kennen doch Verbindungen, in denen zwei Atome Wasserstoff durch ein zweibasisches Radikal ersetzt sind, nämlich das Platinammin, $\left.\begin{matrix}Pt\\H\end{matrix}\right\}N$, in welchem Pt zwei At. H ersetzt. Aehnlich ist das Diplatinamin eine Gruppe von 2 At. Ammoniak mit entsprechendem Platinersatz $\left\{\begin{matrix}Pt\\H_4\end{matrix}\right. N_2$. Analog scheint das Furfurin eine Doppelatom - Ammoniakgruppe zu sein, in welcher aller Wasserstoff durch ein Radikal ersetzt ist

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_4O_2\\C_{10}H_4O_2\\C_{10}H_4O_2\end{matrix}\right\}N_2$$

Diese Ansicht macht die Zusammensetzung der Basen entsprechend der der Säuren nach Gerhardt's Theorie.

Ich bin durch den Wunsch, die Zusammensetzung des Pyridins und der homologen Basen zu erklären, zu jenen Ansichten geführt, aber ich glaube auch, dass ich auf dem Wege bin, einige der Basen $\left.\begin{matrix}X''\\H\end{matrix}\right\}N$ $\left.\begin{matrix}X''\\X''\end{matrix}\right\}N$ $X'''\}N$ darzustellen.

Ich habe nämlich gefunden, dass das Picolin- und Pyridin-Platindoppelsalz beim Kochen eine eigenthümliche Zersetzung erleidet, bei welcher Platinbasen von merkwürdiger Zusammensetzung entstehen, wie ich später weiter mittheilen werde.

XXIX.

Untersuchung des vegetabilischen Talgs aus *Stillingia sebifera*, einer chinesischen Pflanze.

Von

N. S. Maskelyne.

(Quart. Journ. of the Chem. Soc. VIII, 1.)

Chinesischer Talg wird jetzt, glaube ich, in beträchtlichen Mengen von den Kerzenfabrikanten verarbeitet, aber die Proben, welche zu nachstehender Untersuchung dienten, sind aus der ältesten eingeführten Ladung entnommen.

Thomson und Wood kamen bei ihrer Untersuchung des chinesischen Talgs (s. dies. Journ. XLVII, 237) zu dem Resultat, dass die fetten Säuren darin ein Gemenge von Stearinsäure und Margarinsäure seien. Eine Probe dieses Talgs hat mir Herr Thomson mitgetheilt und ich habe mich überzeugt, dass derselbe eine ganz andere Substanz sei, als der Talg, dessen Untersuchung ich nachstehend mittheile.

v. Borck, welcher ebenfalls chinesischen Talg untersuchte, fand darin eine neue Säure, die er Stillistearinsäure nannte.

Stillingia sebifera, bei den Chinesen OkaO genannt, trägt Beeren von ungefähr ½ Zoll Länge, je zu dreien vereinigt, umgeben von einer dreifachen Kapsel, die sich sehr leicht von der Frucht loslöst. Diese Beeren bestehen aus einer Steinfrucht, deren Kern mit einer harten Schale bedeckt ist, und diese ihrerseits ist von einer ¼ Zoll dicken Cellulosen-Hülle umgeben, in deren Zellen der Talg liegt. Die talghaltige Hülle macht ungefähr 25 p. C. der Frucht aus. Die Chinesen pressen den Talg aus der Frucht aus, schmelzen ihn mit Wasser und giessen ihn in cylindrische Formen mit einem chinesischen Stempel. Es giebt

noch ein flüssiges Fett, welches aus den festern Theilen gewonnen wird, aber nicht zu uns in den Handel kommt.

Der frische käufliche Talg ist weiss und wird allmählich braun, hat einen eigenthümlichen schwachen Geruch nach Fett und vegetabilischen Substanzen und verhält sich gegen Lösungsmittel folgendermassen: Der flüssige Theil des Talgs, das Oleïn, in der Kälte in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst, ertheilt diesem die Eigenschaft, auch den festen Theil zu lösen, was sie sonst nicht thun; daher lösen Terpentinöl, Steinkohlenöl den Talg ganz und Aether, Aether-Alkohol (gleiche Theile absol. Alkohol und Aether), Aether und Weingeist, Holzgeist, absoluter Alkohol und starker Weingeist theilweise. Die Reihenfolge der genannten Lösungsmittel zeigt die Stärke ihres Lösungsvermögens an, welches demnach im umgekehrten Verhältniss zum Betrag des festen nicht gelösten Fett-Rückstandes steht. Vollständig gelöst wird der Talg der Reihe nach in kochendem Aether, Aether- absol. Alkohol, Aether und Weingeist, absolutem Alkohol, Holzgeist und gewöhnlichem Weingeist.

Die ätherischen Lösungen bleiben nach dem Erkalten klar und setzen erst zuletzt die blumenkohlartigen Krystalle ab, die sich sogleich beim Erkalten der andern Lösungen bilden. In einem capillaren Glasrohr erwärmt schmilzt der Talg bei 37° C., und bei 32° C. zu erstarren beginnend, wird er bei 26° C. hart. Aber der frische, sorgsam in einem Glasrohr geschmolzene oder nach dem Schmelzen sehr langsam erkaltete Talg hat einen Schmelzpunkt von 44° C.; er reagirt sauer. Diese saure Reaction rührt weder von einer freien festen fetten Säure, noch von einem sauren Salz her; Wasser zieht die Säure aus, eben so Alkohol, und die Lösungen geben mit essigsaurem Bleioxyd einen weissen Niederschlag. Wird der verseifte Talg mit Weinsäure destillirt, so geht die Säure über, giebt mit Baryterde ein lösliches Salz und scheint Essigsäure oder Propionsäure zu sein.

Uebrigens enthält der Talg ausser Oleïn nur noch Palmitin und ist vielleicht die reichste Quelle für eine Dar-

stellung der Palmitinsäure. Um dies zur Gewissheit zu erheben, wurden folgende Versuche gemacht.

Zuerst wurde eine beträchtliche Menge Talg geschmolzen und noch warm ausgepresst. Der abgepresste Theil schmolz bei 30—32° C., der Rückstand bei 48—49° C. Ersterer musste also die Säuren von niedrigerem, Letzterer von höherem Schmelzpunkte enthalten. Nach dem Verseifen lieferte der Erstere Säure von 53° C., Letzterer von 63° C. Schmelzpunkt, aber fortdauernde Krystallisationen erhöhten auch den Schmelzpunkt 53° allmählich auf 63°.

Der ausgepresste Antheil des Talgs ward noch einmal geschmolzen und theilweis erkaltet gepresst und die abgelaufene Portion verseift. Die durch Salzsäure ausgeschiedenen fetten Säuren löste man in Alkohol und sammelte die sich abscheidenden Krystalle, die allmählich nach partiellem Verdunsten des Alkohols sich abschieden, für sich auf. Jeder Antheil, gepresst, wurde für sich verseift, die fette Säure aus Alkohol krystallisirt und abgepresst und diese Operation zwei bis drei Mal wiederholt. Die so erhaltenen fetten Säuren besassen alle den Schmelzpunkt 62—63° C. Sie wurden nun unter einander gemischt und zwar derartig, dass die nach dem beschriebenen Verfahren zuerst abgeschiedenen gemengt wurden und so fort, so dass die Zahlen I., II., III., IV. die Substanzen darstellen, in welchen man die Säuren von höherem Schmelzpunkt in absteigender Reihe zu erwarten hat. Ferner die Antheile Säure, in allmählichen Absätzen aus Alkohol erhalten, sind mit V. bezeichnet. Es wurden die Ammoniaksalze und daraus die Silbersalze dargestellt, welche Letztere analysirt sind.

Zur Bestätigung für die Abwesenheit einer zweiten festen fetten Säure wurde nun auch die Methode von Heintz in Anwendung gebracht. Eine grosse Menge Talg wurde in alkoholischer Kalilösung verseift, Wasser zugesetzt und nach Abdestilliren des Alkohols zersetzte man die Seife durch Salzsäure. Die heiss gewaschenen fetten Säuren, in viel Aether gelöst, gaben mit essigsaurem Bleioxyd eine durch wenige Tropfen Essigsäure verschwindende Trübung und beim Erkalten ein in weissen Schuppen

krystallisirtes Bleisalz. Das Filtrat davon gab bei Zusatz von Bleizucker noch einen weitern weissen Niederschlag derselben Säure und zuletzt fällte Ammoniak nur gelbes ölsaures Bleioxyd.

Die weissen Bleisalze, mit Aether gewaschen, durch Salzsäure in alkoholischer Lösung zerlegt, lieferten Säuren, die noch einmal verseift und aus wässriger Lösung abgeschieden wurden, um den Palmitinäther zu entfernen. Das erste Bleisalz lieferte auf diesem Wege eine Säure von 63°, das andere eine von 60° Schmelzpunkt, Letztere aber erhob sich nach 1—2 Krystallisationen auch auf 63°. Es ist demnach nur eine feste fette Säure im chinesischen Talg vorhanden und dass diese Palmitinsäure sei, werde ich nun beweisen.

Der mit $^1/_6$ seines Gewichts Kalihydrat in alkoholischer Lösung verseifte Talg gab eine Seifenlösung, die nach Zusatz von Wasser und Abdestilliren des Alkohols mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wurde. Die braune, öfters mit siedendem Wasser behandelte Fettmasse wurde unter eine kräftige Presse gebracht, darauf wieder geschmolzen, mit ein wenig Alkohol versetzt und von Neuem stark gepresst. Nach einigen Wiederholungen dieser Operation wird die Masse weiss und der Schmelzpunkt constant. Sie löst sich leicht in heissem Alkohol, scheidet sich daraus beim Erkalten in perlglänzenden Schuppen aus, ist sehr leicht in Aether löslich, schmilzt bei 63,5° C. und hat, einigemal aus Alkohol umkrystallisirt, alle Merkmale der reinen Palmitinsäure Fremy's. Geschmolzen und und in Lösung röthet sie Lakmus. Längere Zeit bei 250 bis 300° erhalten leidet sie keine Aenderung im Schmelzpunkt und äussern Ansehen, bei höherer Temperatur destillirt sie unzersetzt über, wiewohl ein wenig gefärbte Masse in der Retorte zurückbleibt, die nachher einen Schmelzpunkt von 72° (Palmiton?) hat. Die destillirte Säure hat denselben Schmelzpunkt, wie die aus alkoholischer Lösung erhaltene.

Nach H. Schwarz (s. dies. Journ. XL, 127) zersetzt sich die aus Palmöl erhaltene Palmitinsäure bei der Destillation und geht schon bei 250—300° in Palmitonsäure

mit 52—53° Schmelzpunkt über. Ich habe nach dem oben beschriebenen Verfahren Palmitinsäure aus Palmöl dargestellt; sie war nicht ganz so farblos, hatte 63,5° Schmelzpunkt und wurde weder bei 260—280°, noch bei der Destillation zersetzt.

In heisser Schwefelsäure löst sich die Palmitinsäure und wird durch Wasser unverändert wieder ausgeschieden. Von siedender Salpetersäure wird sie nur sehr langsam angegriffen. Bei 100° verliert sie nichts an Gewicht und besteht dann in 100 Th. aus:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Atome.	Berechn.
C	75,03	74,91	74,77	74,86	74,84	32	75,00
H	12,39	12,36	12,40	12,49	12,55	32	12,50
O	12,58	12,73	12,83	12,65	12,61	4	12,50

Um den Wassergehalt der Säure zu bestimmen, wurde sie mit fein zerriebenem Bleioxyd geschmolzen. Sie verlor 3,64 p. C., die Rechnung für 1 At. $\dot{H}$ verlangt 3,52 p. C.

Um ihre Identität mit der aus Palmöl dargestellten Säure zu constatiren, wurden mehre ihrer Salze dargestellt und analysirt.

Palmitin, palmitinsaures Lipyloxyd, wurde so rein dargestellt: Der geschmolzene chinesische Talg wurde mit einem Gemenge von Aether und Alkohol versetzt und stark gepresst. Nachdem diese Operation vielmal wiederholt war, krystallisirte man den Pressrückstand zuerst aus Aether-Alkohol, dann aus reinem Aether, bis der Schmelzpunkt constant war. Nach dem Schmelzen krystallisirt die Masse nicht, sondert wird hart, wachsähnlich, brüchig, durchscheinend. Sie ist unlöslich in kaltem Aether und heissem Alkohol, leicht löslich in siedendem Aether, reagirt neutral, schmilzt bei 50,5°, wenn sie aber über den Schmelzpunkt erhitzt war, bei 66,5°, und nach wiederholtem Schmelzen und Erstarrenlassen bei 49°.

Wässrige Kalilösung verseift reines Palmitin nur schwer und man kann aus dem rohen Talg durch begrenzte Menge Kalilösung das Oleïn zum grössten Theil verseifen, ehe Palmitin angegriffen wird, und auf diese Weise das Palmitin

vorläufig reinigen. Sicherlich ist bei gehöriger Vorsicht dieses der kürzeste Weg, das Palmitin fast ganz rein zu gewinnen.

Bei der Analyse lieferte das Palmitin folgende Resultate:

			Berechn. nach Atom.		Ber. n. Atom.	
C	76,04	76,19	75,92	102	76,36	35
H	12,16	12,03	12,16	98	12,00	33
O	11,80	11,78	11,92	12	11,64	4

$C_3H_2O + C_{32}H_{31}O_3$ oder $C_{102}H_{98}O_{12} = 3 . C_{32}H_{32}O_4 + C_6H_8O_6 - 6\dot{H}$.

Palmitinsaures Natron. Die in verdünnter Natronlösung gekochte Säure gab eine Gallerte, die zwischen Leinen gepresst, im Wasserbade getrocknet und in siedendem absolutem Alkohol gelöst wurde. Zu der filtrirten Lösung wurde etwas Wasser gesetzt, um kohlensaures Natron gelöst zu erhalten, und die beim Erkalten gebildete Gallert aus verdünntem Alkohol in perlglänzenden Blättern gewonnen. Sie sind das reine Natronsalz, schmelzen leicht, zersetzen sich in verhältnissmässig niedriger Temperatur und bestehen, bei 110° getrocknet, aus $\dot{N}aC_{32}H_{31}O_3$, in 100 Theilen:

				Berechnet.
Säure	88,82	88,84	88,81	88,78
$\dot{N}a$	11,18	11,16	11,19	11,22

Palmitinsaure Baryterde. Eine siedende Lösung von Palmitinsäure in Alkohol, mit ein wenig überschüssigem Ammoniak versetzt und mit wässriger Lösung von essigsaurer Baryterde gefällt, gab einen flockigen Niederschlag, der mit essigsäurehaltigem Alkohol und darauf mit Wasser gewaschen aus $\dot{B}aC_{32}H_{31}O_3$ besteht, in 100 Th.:

				Berechnet.
Säure	76,42	76,39	76,35	76,35
$\dot{B}a$	23,58	23,61	23,65	23,65

Palmitinsaure Magnesia ist ein feiner weisser voluminöser Niederschlag, unter der Lupe aus vierseitigen blättrigen Krystallen bestehend, ohne Zersetzung schmelzbar. Man

hält ihn, wenn die heisse alkoholische Lösung der Säure, mit Ammoniak und Salmiak versetzt ist, durch essigure Magnesia gefällt wird. Die Analyse ergab in 100 Th.

				Berechnet.
Säure	91,92	91,99	92,02	92,26
$\dot{M}g$	8,08	8,01	7,98	7,74

$\dot{M}gC_{32}H_{31}O_3$.

Palmitinsaures Bleioxyd, durch doppelte Zersetzung der koholischen Lösung der Natronseife und der wässrigen n $\dot{P}b\dddot{N}$, ist ein krystallinischer Niederschlag, der mit lkohol und Wasser gewaschen, bei 108° schmilzt, emailtig erstarrt, und in 100 Th. besteht aus:

				Berechnet.
C_{32}	53,74			53,53
H_{31}	8,86			8,64
O_3	—			6,69
$\dot{P}b$	—	31,43	31,50	31,14

Palmitinsaures Kupferoxyd ist ein blaues voluminöses ulver, welches bei Vermischung des Natronsalzes mit hr verdünnter Kupfervitriollösung sich ausscheidet. Vorchtig erhitzt, ist es ohne Zersetzung zu einer grünen üssigkeit schmelzbar. Es enthielt 14,07 p. C. Kupferoxyd, e Rechnung verlangt 13,85 p. C.

Palmitinsaures Silberoxyd wurde dargestellt einerseits rch Fällung der überschüssiges Ammoniak enthaltenden koholischen Lösung der Ammoniakseife mit salpeterurem Silberoxyd in alkoholischer Lösung, andererseits rch Vermischen der alkoholischen Lösungen der Natronife und $\dot{A}g\dddot{N}$. Die Analysen des auf erstere Art erhalnen Salzes stehen unter I. bis V., die des auf letzte Art haltenen unter den übrigen Zahlen. Das Salz ist weiss d trocken, am Licht fast unveränderlich. Die Analyse ferte in 100 Th.:

	I.	II.	III.	IV.	V.a.	V.b.
$\dot{A}g$	32,11	32,19	32,04	32,04	32,19	32,15

	VI.	VII.	VIII.	Berechnet.
$\dot{A}g$	31,46	31,62	31,75	31,97

Analyse II. und III. von früherer Bereitung und zwei andere IX., X. von meinem Assistenten gaben folgende Zahlen für C und H:

	II.	III.	IX.	X.	Berechnet.
C	52,99	52,95	53,28	52,73	52,88
H	8,50	8,36	8,59	8,75	8,54
O	6,32	6,65	—	—	6,61
Åg	32,19	32,04	—	—	31,97

$\dot{A}gC_{32}H_{31}O_3$.

Palmitinäther entsteht, wenn durch eine warme Lösung der Palmitinsäure in sehr starkem Alkohol trocknes Chlorwasserstoffgas geleitet wird. Durch Kochen mit Wasser, Schütteln mit Sodalösung, Lösen in Alkohol und Ausscheiden durch Wasser gereinigt, ist er farblos, hart und brüchig, riecht schwach ätherisch, schmilzt bei 25⁰ und erstarrt krystallinisch. Er ist unlöslich in Wasser, krystallisirt aus Alkohol in langen harten Prismen, destillirt unverändert, wird von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen, aber sogleich von siedender Kalilauge.

Er besteht aus:

			Berechnet.
C	76,08	75,65	76,06
H	12,79	12,86	12,68
O	11,13	11,49	11,26

$C_4H_5O\ C_{32}H_{31}O_3$.

Palmiton entsteht bei der Destillation der Palmitinsäure mit ¹/₄ ihres Gewichts $\dot{C}a$. Einige Male aus Alkohol umkrystallisirt schmilzt es bei 84⁰ und erstarrt bei 80⁰. Es bildet weisse perlglänzende Schuppen, erstarrt eben so nach dem Schmelzen und ist dann sehr elektrisch. Weder verdünnte Salpetersäure noch Kali greifen es an. Schwefel-Salpetersäure schwärzt und zersetzt dasselbe. Es ist sehr löslich in Benzin und besteht in 100 Th. aus:

			Berechnet.
C	82,49	82,80	82,67
H	13,76	14,02	13,78
O	3,75	3,18	3,55

$C_{62}H_{62}O_2$.

Analyse des vegetabilischen Talgs. Es wurde dieselbe angestellt, um zu erfahren, ob eine Substanz von höherem Kohlenstoffgehalt als Palmitin oder Oleïn anwesend sei. Die filtrirte Lösung des Talgs in sehr viel Aether wurde destillirt und der Rückstand mit Wasser ausgekocht, im Wasserbad getrocknet, und nachdem die geschmolzene Masse von einigen gelben Flocken abgegossen war, analysirt. Er lieferte in 100 Th.:

C	75,31
H	11,79

Wenn Oleïn in 100 Th. aus 70,8 C, 11,3 H, 17,9 O besteht,
und Palmitin „ „ „ „ 76,36 C, 12,0 H, 11,64 O,

so ergiebt sich aus zwei Gleichungen das Verhältniss beider im chinesischen Talg. Denn nennen wir x die Anzahl Atome von Palmitin und y die von Oleïn im Talg und ziehen das Kohlenstoffverhältniss der drei Substanzen, als am wenigsten irrthümlich, in die Gleichung, so haben wir $76{,}36\,x + 70{,}8\,y = 75{,}31$ und $x + y = 1$
und y eliminirend

$$x = \frac{75{,}31 - 70{,}8}{76{,}36 - 70{,}8} = \frac{4{,}51}{5{,}56} = 0{,}8$$

$$y = 1 - x = 0{,}2$$

$$\frac{x}{y} = \frac{4}{1}$$

Es befinden sich also Palmitin und Oleïn im Talg im Verhältniss von nahezu 4 : 1.

Ausserdem schien es wissenswerth, ob die im Talg vorhandene Oelsäure die gewöhnliche Formel besitze. Herr Dr. Ewald schied daher die Säuren aus dem verseiften Talg durch Salzsäure ab, schmolz sie mit Alkohol vermischt bei niedriger Temperatur und presste die erkaltete Masse stark ab. Die filtrirte und mit Alkohol verdünnte Flüssigkeit wurde mit $\dot{P}b_2\bar{A}$ gefällt, der mit Alkohol gewaschene und abgepresste Niederschlag über $\dot{H}\dddot{S}$ im Vacuo getrocknet und aus demselben mit kaltem Aether das ölsaure Blei ausgezogen. Letzteres wurde in der ätherischen Lösung in Gefässen ohne Luftzutritt durch Salzsäure zerlegt, die Lösung der Oelsäure vom PbCl ab-

gegossen, der Aether davon abdestillirt und der Rückstand in Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung fällte man durch Ammoniak und Chlorbarium reinen weissen ölsauren Baryt, der, mit Aether ausgewaschen, im Vacuo und dann bei 50 bis 60° im Luftbad getrocknet, folgende Zusammensetzung hatte:

				Berechnet.
C_{36}	61,80			61,79
H_{33}	9,64			9,44
O_3	6,69			6,87
$\dot{B}a$	21,87	21,79	21,96	21,90

XXX.
Ueber das Stärkemehl.

Von

A. Béchamp.

(Compt. rend. t. XXXIX. No. 14. pag. 653.)

Im Juli 1853 habe ich eine Notiz*) über die Regeneration des Stärkemehls aus seiner Nitroverbindung mitgetheilt. Als Beweis führte ich die Blaufärbung des erhaltenen Produkts mittelst Jod an. Blondlot hat die Richtigkeit meines Schlusses bezweifelt. Ich beabsichtige daher, zu beweisen, dass die Eigenschaft, von Jod blau gefärbt zu werden, wesentlich der Stärkesubstanz zukommt.

Durch die Untersuchungen über das Xyloïdin wurde ich zum Studium der Einwirkung der Salpetersäure, Schwefelsäure, krystallisirten Essigsäure, des Zinkchlorürs und der kaustischen Alkalien auf die Stärke hingeführt.

Es ist bekannt, dass die Stärke, ehe sie die Umbildung in Dextrin erleidet, zuerst in eine Modification übergeht, welche man durch Jod färbbares Dextrin genannt

---

*) Dies. Journ. LX, p. 186.

4. Im Gegenwärtigen versuche ich, zu zeigen, dass die Löslichkeit der Stärke nicht von ihrer Organisation herrührt und dass in der That eine Modification dieser Substanz existirt, welche in kaltem Wasser löslich ist und zwischen der unlöslichen Stärke und dem reinen Dextrin steht.

In der That, wenn man Stärke mit sehr concentrirter Salpetersäure (eine Mischung aus gleichen Theilen NO_5, HO und NO_5, HO) behandelt, wandelt sie sich im Anfange in einen dicken Kleister um, welcher sich endlich in einem Ueberschuss der Säure löst*). Fügt man eine hinreichende Quantität starken Alkohol zu, so scheidet sich alle Stärke in Form einer klebrigen Masse aus, welche, mit Alkohol gewaschen, ein weisses, völlig neutrales Pulver zurücklässt. Diese Substanz ist schon etwas löslich in kaltem Wasser, aber $^9/_{10}$ davon sind unlöslich.

Wenn dagegen die kleisterartige Mischung der Stärke und Säure während 48—60 Stunden sich selbst überlassen ist, oder erhitzt wird bis zum Erscheinen rother Dämpfe, so wird sie völlig flüssig und die Stärke kann dann noch vollständig durch starken Alkohol ausgeschieden werden. Das zur Entfernung der adhärirenden Säure mit Alkohol gewaschene Produkt ist nunmehr vollkommen löslich in kaltem Wasser.

In allen Fällen wird die aufgelöste so wie die unlösliche Substanz durch Jod rein blau gefärbt.

Wird eine dicke Mischung von Stärke und concentrirter Schwefelsäure, SO_3, HO, nach ungefähr 4 Minuten andauernder Berührung mit Alkohol behandelt, so verhält sie sich ganz wie ein Gemenge von Stärke und Salpetersäure, d. h. die Stärke wird daraus vollständig ausgeschieden und ist zum Theil löslich in kaltem Wasser geworden. War dagegen die Mischung der Stärke und der Schwefelsäure während einer halben Stunde sich selbst überlassen, so ist die durch Alkohol ausgeschiedene Stärke vollständig löslich in kaltem Wasser.

---

*) Die erhaltene Flüssigkeit ist vollständig in kaltem Wasser löslich, sie enthält also kein Xyloïdin.

Wird krystallisirte Essigsäure in einer zugeschmolzenen Röhre bis 100° mit Stärke erhitzt, so geht die Umbildung in die lösliche Modification in 3—5 Stunden vor sich, ohne dass die Körner ihre Gestalt ändern oder sich auflösen. Sie sind nur gespalten, aber nicht aufgeblättert. Je nach der Dauer der Wirkung kann die Stärke in siedendem Wasser löslich werden.

Die gewöhnliche Essigsäure wirkt lebhafter auf die Stärke und kann die Umbildung in Dextrin unter denselben Umständen hervorbringen.

Eine concentrirte Lösung von geschmolzenem Zinkchlorür, das folglich keine freie Säure enthält, verwandelt in der Kälte die Stärke in Kleister. Dieser Kleister verflüssigt sich im Verlauf von einigen Stunden, bei Steigerung der Hitze bis 100° C. Die Mischung kann bis 140° erhitzt werden, ohne dass sich eine Spur Dextrin bildet, aber die durch Alkohol aus der zinkhaltigen Auflösung ausgeschiedene Stärke kann, je nach der Dauer der Reaction, vollständig in den in kaltem Wasser löslichen Zustand gebracht werden.

Wird endlich Stärke mit einer sehr concentrirten Lösung von kaustischem Kali oder Natron erwärmt, so verliert sie allen ihren Stickstoff in Form von Ammoniak. Ich habe mich von diesem Freiwerden des Ammoniaks nicht allein durch Lakmuspapier, sondern auch durch Platinchlorid überzeugt.

Auch in diesem Falle scheidet sich, wenn man nach Sättigung des kaustischen Alkalis durch Essigsäure Alkohol zusetzt, alle Stärke aus. Ein kleiner Theil davon ist löslich geworden, der grössere Theil ist in der unlöslichen Modification vorhanden und ist als solcher in kaltem, ja selbst in kochendem Wasser unlöslich.

Niemals bildet sich unter dem Einflusse einer concentrirten kaustischen Alkalilösung Dextrin.

Der desorganisirten, unlöslichen Stärke ist eigenthümlich, dass sie mit warmem Wasser keinen Kleister bildet, dagegen durch Einwirkung von Säuren in lösliche Stärke und hierauf in Dextrin übergeht.

Ich gebe in meiner Abhandlung einige Details, welche utlich den Uebergang der unlöslichen Stärke in den entnieden löslichen Zustand zeigen werden.

Diese Versuche scheinen mir ausser Zweifel zu setzen, ss die Stärke, wie schon Payen gezeigt hat, in allen ren Theilen unlöslich ist, obwohl sie aus Schichten verhiedenen Alters besteht, von denen die jüngsten leichter igegriffen werden.

Die folgenden Eigenschaften der löslichen Stärke dienen ır deutlichen Unterscheidung von Dextrin:

1) Sie wird durch Jodtinctur rein blau gefärbt.

2) Gerbsäure giebt damit einen Niederschlag, wie in er scheinbaren Lösung der gewöhnlichen Stärke.

3) Sie trübt Kalkwasser und schlägt Barytwasser ieder. Kohlensäure zersetzt ihre Verbindung mit Baryt icht.

4) Sie wirkt auf das polarisirte Licht eben so wie lextrin, aber stärker. Ihr Drehungsvermögen ist (α_j) unefähr gleich 210°.

Die Auflösung der löslichen Stärke durchdringt leicht ie Poren einer thierischen Membrane.

Endlich habe ich noch zu beweisen, dass die Auflösung er löslichen Stärke sich von der scheinbaren Lösung der ewöhnlichen Stärke unterscheidet.

Wenn man Stärkekleister mit Wasser kocht und filtrirt, › enthält die filtrirte Auflösung kaum mehr als 0,338 p. C. tärke. Diese Auflösung trübt sich, wenn man sie im 'asserbade concentrirt, Stärke scheidet sich aus und die ltrirte Flüssigkeit enthält nicht mehr von der gelösten ubstanz, als vor der Verdampfung. Eine Auflösung der islichen Stärke kann im Gegentheil bis zur Syrupconstenz abgedampft werden, ohne sich zu trüben.

Ferner sei bemerkt, dass die Blaufärbung der Stärke ırch Jod unabhängig von der geringen Menge stickstoffıltiger Materie ist, welche sie enthält, da die Bläuung ıch bei Stärke eintritt, deren Stickstoff in Form von Amoniak durch kaustisches Kali entfernt worden ist.

Ich habe mich endlich überzeugt, dass die Stärke die Eigenschaft, durch Jod blau gefärbt zu werden, auch in Gegenwart von Speichel und andern thierischen Secretrionen beibehält, und dass das Nichterscheinen der Färbung, welches bei Gegenwart geringer Mengen Alkalis beobachtet worden ist, hauptsächlich von einer die Färbung maskirenden thierischen Substanz abhängt.

Sobald die in dieser Richtung unternommenen Versuche beendigt sind, werde ich sie ebenfalls veröffentlichen.

XXXI.

Ueber die Verseifung der Oele unter dem Einflusse der sie in den Samen begleitenden Stoffe.

Von

J. Pelouze.

(Compt. rend. t. XL, No. 12. p. 605.)

Seit wir aus Chevreul's Arbeit wissen, dass die Fette gleich Aethern oder Salzen angesehen werden können, und wir dadurch mit ihrer regelmässigen Spaltung unter dem Einflusse der Hydrate der Alkalien in besondere Säuren und in Glycerin, bekannt geworden sind, war es leicht vorherzusehen, dass sich analoge Reactionen auch unter andern Umständen zeigen würden. Es ist auch Fremy, indem er diese Arbeiten als Leitfaden benutzte, gelungen, zu beweisen, dass Oele, so wie Fette im Allgemeinen, vollständig durch concentrirte Schwefelsäure in Fettsäuren umgewandelt werden können.

Die vorhergehende Vereinigung der Schwefelsäure mit der Oleïn- und Margarinsäure, so wie mit dem Glycerin, hindert das Endresultat des Verseifungsprocesses nicht.

Ausser diesen zwei Arten der Verseifung, mit Basen

er mit Säuren, ist bis jetzt über ihre Umwandlung in uren durch andere Agentien nichts bekannt geworden.

Es ist daher von Wichtigkeit, den Stand der Frage, ie er zur Zeit der von mir begonnenen Studien war, hier azugeben.

Die fremdartigen Substanzen, mit welchen die Fette ermischt sind, üben auf dieselben die nämliche Wirkung us, wie ein Ferment auf zuckerhaltige Flüssigkeiten; sie ewirken die Zersetzung der glycerinhaltigen Verbindung. lie Fettsäuren, so wie das Glycerinoxyd, welch Letzteres ich manchmal unverändert, wie aus Palmöl, öfters zersetzt, usscheidet, wie aus den meisten andern Fetten, werden lsdann frei. (Liebig, Lehrb. d. Chemie, II, p. 982.)

Die zur Fermentation der fetten Körper nöthigen Umtände sind dieselben, wie die bei allen Gährungen auftetenden; es müssen dabei mitwirken eine albuminöse ubstanz, Wasser, Luft und eine Temperatur von 15—30° C.

Unter diesen Umständen erhitzt sich die Materie und immt bald alle Eigenschaften eines ranzigen Fettes an. Dumas, *Traité de Chimie, t. VI, p.* 373.)

Die geruch- und geschmacklosen Oele erhalten unter em Einflusse der Luft und der Feuchtigkeit einen unanenehmen Geschmack und sehr anhaftenden Geruch. Die eischigen, ölhaltigen Früchte, so wie die gequellten ölhalgen Samen erleiden eine wirkliche Gährung, deren Realtat die Trennung der Säuren vom Glycerin ist.

Ich habe Gelegenheit gehabt, eine ähnliche Entstehung iner freien Säure während der Fäulniss fettreicher Samen u beobachten. (Boussingault, *Économie rurale, I. Vol.,* ag. 300.)

Bernard giebt an, dass der pankreatische Saft die eutralen Fette schnell in Fettsäure und Glycerin umandle. (*Compt. rend. t. XXVIII. pag.* 249 u. 283.)

Berthelot erwähnt der Säurebildung der natürlichen ler künstlichen Fette, in Berührung mit der Luft, und hreibt diese Umbildung der atmosphärischen Feuchtigit zu. Er vergleicht sie mit der Spaltung, welche dielben Körper in verschlossenen Gefässen bei erhöhter mperatur unter dem Einflusse des Wassers erleiden.

Endlich erinnere ich daran, dass Boudet und ich schon vor 17 Jahren gezeigt haben, dass das im Handel vorkommende Palmöl aus einem Gemenge von Glycerin, neutralen fettigen Stoffen und einer Säure besteht, deren Menge manchmal $^4/_5$ vom Gewichte des Oels beträgt.

Ich will hier nicht von der langsamen Veränderung sprechen, welche die Fette in Berührung mit der Luft erleiden. Dies noch so dunkle Phänomen scheint überdies in sehr entfernter Beziehung zur eigentlichen Verseifung zu stehen. Es ist von einer Sauerstoffabsorption und Kohlensäureentwicklung begleitet, welche bei der eigentlichen Verseifung nicht vorkommt.

Die folgenden Thatsachen lassen eine sehr bestimmte Spaltung in Säuren und in Glycerin, ohne den Einfluss der Luft bei der Reaction, erkennen. Man kann sie folgendermassen kurz zusammenfassen: Wenn die ölhaltigen Samen zerkleinert, also ihre Zellen zerrissen und die Substanzen, aus welchen sie bestehen, in nahe Berührung gebracht werden, so verwandeln sich die in ihnen enthaltenen neutralen Fette in Fettsäure und Glycerin. Es geht hier etwas ähnliches vor, wie man es bei den Trauben, Aepfeln und vielen andern Früchten findet, deren Zucker sich, sobald die ihn vom Ferment trennenden Zellen zerrissen sind, in Alkohol und Kohlensäure verwandelt.

Samen von Lein, Raps, Senf, Mohn, Erdnuss, Sesam, Dotter, Camille; dann Wallnüsse, Haselnüsse, süsse und bittere Mandeln wurden nach einander in einem Mörser zerstossen. Das entweder durch Druck, durch Aether oder durch Benzin unmittelbar erhaltene Oel enthielt keine oder nur geringe Spuren von Fettsäuren.

Diese öfters wiederholten Versuche bewiesen, dass die Körner in dem Augenblicke, in welchem man sie zerkleinert, ihr sämmtliches Fett in neutralem Zustande enthalten. Es stimmt dies mit dem, was man schon im Allgemeinen über diesen Punkt wusste, überein.

Auf meine Bitte liess Herr Bouquet, Director des grossen chemisch-pharmaceutischen Etablissements des Herrn Menier, unter seinen Augen eine gewisse Quantität der meisten oben erwähnten Samenkörner mahlen und

schickte mir dieselben in steinernen Gefässen mit Kork verschlossen in mein Laboratorium. Die Gewichte der einzelnen Arten von Körnern variirten zwischen 2 und 6 Kilogrammen.

Ich habe bemerkt, dass alle diese Mehlarten nach Verlauf einiger Tage bedeutende Quantitäten Glycerin und Fettsäure enthielten, und dass diese während einiger Monate unaufhörlich zunahmen.

Die zerstossenen Körner waren in verschlossene Gefässe gebracht worden, weshalb Grund vorhanden war, zu glauben, es wirke die Luft bei dieser Reaction nicht mit. Ich fand diese Vermuthung bestätigt, indem ich Körner, bei welchen am schnellsten diese Art von freiwilliger Verseifung eintrat, zerstiess und damit steinerne Gefässe vollständig anfüllte, worauf ich dieselben sorgfältig verschloss.

Nach Verlauf einiger Tage habe ich immer sehr leicht wägbare und manchmal beträchtliche Mengen von Fettsäuren erhalten.

Eben so haben mir zu Teig verwandelte Nüsse bei einer Temperatur von 10—25° nach 5 Tagen ein Oel geliefert, das 9 p. C., und nach 8 Tagen ein anderes, das 15 p. C. seines Gewichts an Fettsäuren enthielt.

In Sesamöl habe ich nach 8 Tagen 6 p. C., nach 1 Monat 17,5 p. C. und nach 3 Monaten 47,5 p. C. Fettsäure gefunden.

Das Mohnöl zeigte nahe dasselbe Verhalten.

Die süssen Mandeln gaben nach 3 Wochen ein Oel, das nur 3½ p. C. Fettsäure enthielt; das Oel der Erdnüsse (*Arachis*) enthielt nach Verlauf von 1 Monat 6,3 p. C., nach 3 Monaten 14 p. C.

Lein- und Rapssamen lieferten nach 3 Wochen ein Oel mit 5 bis 6 p. C. Fettsäuregehalt.

Die Verseifung, von der hier die Rede ist, scheint übrigens, was ihre Intensität betrifft, nicht allein mit der Temperatur, sondern mit der Menge der gestossenen Körner, welche zu dem Versuch verwandt wird, zu variiren. Vollständig verseiftes Oel habe ich bis jetzt noch nicht gefunden, die meiste Fettsäure gab Mohnöl.

Seit 4 Monaten hatte ich den gestossenen Mohnsamen in einem der Thongefässe aufbewahrt, welche mir Herr Bouquet geschickt hatte und erhielt nach Verlauf dieser Zeit daraus ein Oel, das 85 bis 90 p. C. Fettsäure enthielt.

Wenn ich jetzt zu den einfach zerkleinerten Samen, zu den bei der Darstellung der Oele im Grossen entstehenden Oelkuchen übergehe, so muss ich bemerken, dass sie Alle Fettsäuren enthalten und dass, wenn sie alt werden, in ihnen fast nie mehr Oel vorkommt, da das Letztere gänzlich in Säure umgewandelt worden ist.

Es wäre interessant, die in alten Oelkuchen vollständige Umwandlung der neutralen Fette in Säuren, so wie ihren Einfluss auf die Nahrung des Viehes zu untersuchen, und sie vom Anfange dieser freiwilligen Verseifung an zu verfolgen, d. h. von dem Augenblicke an, wo die Samen eben gestossen sind und das Oel ausgezogen wird, bis zu der Zeit, wo die Säuerung vollständig geworden ist.

Es bleiben durchschnittlich 10 p. C. Fettsubstanzen in den Oelkuchen, und es ist kaum wahrscheinlich, dass der neutrale oder der saure Zustand dieser Körper indifferent bei der Nahrung der Thiere sei.

Wenn die ölhaltigen Samen zu Pulver zerrieben und mit Wasser angefeuchtet werden, gehen sie nach einigen Tagen in Fäulniss über und verbreiten einen stinkenden, stark ammoniakalischen Geruch. Die Samen enthalten dann nicht etwa mehr Fettsäure, als einfach zerriebene, sondern merklich weniger als diese. Es scheint, dass das Ferment oder irgend eine dasselbe ersetzende organische Materie zerstört wird und aufhört, auf die neutralen Fette zu wirken. Ich habe vergebens versucht, diese Substanz zu isoliren.

Im Verlaufe meiner Untersuchungen habe ich gefunden, dass der in den Nüssen, Haselnüssen, süssen und bittern Mandeln in beträchtlicher Menge enthaltene Zucker mit dem des Zuckerrohrs identisch ist und dass diese Früchte nicht eine Spur Glucose enthalten. Fast ihr ganzer Zuckergehalt bleibt, nachdem aus den Oelkuchen das Oel durch Pressen entfernt worden ist, in diesen zurück. Die

Kuchen von Nüssen sind so reich daran, dass man nach wenig Augenblicken eine lebhafte Gährung eintreten sieht, wenn dieselben mit Wasser und Bierhefe vermischt werden. Man erhält dadurch ansehnliche Quantitäten von Alkohol, welcher leicht durch Destillation zu trennen ist.

Die Verfahrungsweisen zur Bestimmung der mit den Oelen gemischten fetten Säuren werde ich später genau angeben.

Wenn man sich darauf beschränkt, derartige Mischungen mit absolutem Alkohol zu behandeln, würde man die grössten Fehler begehen. Ich habe in der That gefunden, dass die Auflösung der neutralen Oele in Alkohol durch vorhandene Fettsäuren begünstigt wird. Mischt man Alkohol mit Oel, so beschleunigt man die Auflösung des Letztern, indem man dem Gemische Oelsäure zusetzt; und wenn diese Säure im Verhältniss zum Oel im Ueberschuss vorhanden ist, bewirkt ein weiterer Zusatz von Alkohol keine Trübung mehr.

Bei der Verseifung habe ich eine Erfahrung gemacht, welche zwar mit dem Vorstehenden in keinem Zusammenhange steht, doch aber hier erwähnt werden soll, weil ich glaube, dass sie das Verhalten der starken Basen Kali und Natron, fette Körper viel langsamer als die schwächere Basis Kalk zu verseifen, hinlänglich erklärt. Es war zu vermuthen, dass diese Eigenschaft darin ihren Grund hat, dass sich Kalkmilch viel leichter mit fetten Körpern mischt, als dies bei einer Auflösung von Kali oder Natron der Fall ist.

Die folgenden Versuche machen diese Erklärung wahrscheinlich.

Wenn man ein neutrales Oel in heissem Alkohol löst und eine alkoholische Lösung von Kali zufügt, so verseift sich die bis zum Siedepunkte erhitzte Mischung augenblicklich. Wasser scheidet daraus nicht die geringste Spur von Fett ab und die Lösung giebt mit Salzsäure Fettsäuren, welche vollkommen löslich in Alkalien und in Alkohol sind.

Eben so findet die Verseifung augenblicklich vollständig statt, wenn man ein Oel mit überschüssiger concen-

trirter Schwefelsäure mischt. Das Oel wird vollständig in Fettschwefelsäure und Glycerinschwefelsäure umgewandelt.

In den beiden angegebenen Fällen tritt die Verseifung augenblicklich ein, weil die angewendeten Körper, und die, welche entstehen, sich in allen Verhältnissen mischen und deshalb sehr zahlreiche und innige Berührungspunkte darbieten.

Die Verseifung der Fette mittelst Kali oder Natron in alkoholischer, statt in wässriger Lösung, könnte mit Nutzen bei Vorlesungen angewendet werden, denn sie erfordert zu ihrer Ausführung weniger Zeit, als man zu ihrer Beschreibung braucht. Bis jetzt bedurfte man zur Ausführung dieses interessanten Versuchs, in der bisherigen Weise, viel zu viel Zeit, um denselben vor den Augen eines Auditoriums während einer Vorlesung ausführen zu können.

Dieselbe Leichtigkeit der Ausführung findet bei der Verseifung der Oele mittelst concentrirter Schwefelsäure statt.

Da ich von den Fettschwefelsäuren Fremy's gesprochen habe, möchte ich noch hinzufügen, dass die Rückstände von der Reinigung des Rapsöls hauptsächlich aus diesen Säuren und Glycerinschwefelsäure bestehen. Diese Rückstände, deren Preis fast plötzlich von 5 Frcs. auf 60 Frcs. per 100 Kilogrm. gestiegen ist, werden in der Weissgerberei angewendet und besonders bei der Gewinnung des Alkohols aus Runkelrüben, um den während der Gährung entstehenden Schaum zu vertilgen. Die Industriellen, welche davon Gebrauch machen, werden sich daran zu erinnern haben, dass diese Rückstände nicht, wie man glaubt, blos durch färbende und kohlige Substanzen verunreinigte Oele sind, welche Letztere durch die Behandlung des Oels mit Schwefelsäure entstehen, sondern dass sie hauptsächlich Doppelsäuren enthalten und keine Fettsäure erzeugen können, ohne zu gleicher Zeit eine gewisse Quantität Schwefelsäure abzuscheiden. Eine mir aus Lille durch Herrn Kuhlmann zugesandte Probe solcher Rückstände war in kaltem Wasser vollständig löslich, obgleich dieselbe bei oberflächlicher Betrachtung mit Oel hätte verwechselt werden können. Thenard, der Erfinder der Brennöl-

Reinigung, hatte bemerkt, dass sich die Reinigung nur mit sehr concentrirter Schwefelsäure bewerkstelligen lässt, welcher Umstand jetzt durch genaue Kenntniss der Natur der Reinigungsrückstände erklärlich ist. Die in meiner Arbeit enthaltenen neuen Thatsachen werden auoh einige Anwendung finden.

So ist das Leinsamenmehl, je nachdem es frisch oder alt ist, neutral oder sauer. Es wirkt natürlich dann nicht auf gleiche Weise als Heilmittel. Hiervon muss aber Leinsamenmehl ausgeschlossen werden, das schon lange Zeit bereitet, sodann aber in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt worden ist. Ich habe öfters im Handel Leinsamenmehl gefunden, dessen Oel vollständig in Säure übergegangen war.

Eben bereitete Mandelmilch von süssen Mandeln enthält neutrales Oel, aber schon am andern Tage beginnt dieses Oel sich zu säuern.

Jedes Speiseöl wird eine verschiedene Zusammensetzung und mithin einen verschiedenen Geschmack besitzen, je nachdem die Samen, aus denen es gewonnen wurde, nach kürzerer oder längerer Zeit gepresst worden sind. Die besten Speiseöle sind diejenigen, welche unmittelbar nach dem Zerstossen der Samen ausgepresst werden.

Die alten Oelkuchen können sehr vortheilhaft zur Fabrikation einer billigen Seife verwendet werden. Es genügt, sie mit alkalischem Wasser zu mischen, nur ist die Vorsicht zu gebrauchen, geringe Quantitäten vorräthig zu nehmen, denn nach 12 bis 14 Tagen beginnen die darin enthaltenen albuminösen Substanzen, sich zu zersetzen und einen unangenehmen Geruch zu verbreiten.

In einer spätern Abhandlung werde ich eine neue Anwendung von theilweise gesäuerten Oelen bekannt machen, welche ich bei der Fabrikation des Türkischroth gemacht habe.

Chevreul hat beobachtet, dass Samen, welche aus Afrika geschickt worden waren, eine fettsäureähnliche Substanz, ähnlich dem Leichenfett, enthielten, welche

20*

grösstentheils an Kalk gebunden war. Er fand später, dass der frische Samen eine ölige, verseifbare und eine stickstoffhaltige Substanz enthielt, dass die verseifbare Materie zufällig in der sie einschliessenden holzigen Hülle eine vollständige Verseifung erlitten hatte, und zu gleicher Zeit die stickstoffhaltige Substanz verschwunden war. Fand nun diese Verseifung durch Kalk statt, oder war sie, wovon man bis jetzt noch kein Beispiel kannte, durch Wirkung eines Ferments entstanden? In diesem Falle würde die Verbindung mit Kalk eine spätere Wirkung nach der Verseifung gewesen sein. Chevreul will dies nicht entscheiden. Wie dem auch sei, für unsere gegenwärtige Kenntniss lebender Körper ist die Untersuchung derjenigen, welche wie Ferment wirken, oder, wie man zu sagen pflegt, durch ihre blosse Gegenwart, anscheinend ohne Veränderung in ihrer Zusammensetzung und ohne Verbindungen einzugehen, einer der wichtigsten Gegenstände; denn es giebt viele Erscheinungen in der organischen Natur, welche sich der gewöhnlichen chemischen Verwandtschaft, wie sie sich in den meisten Fällen äussert, in welchen man organische Stoffe energischen Wirkungen aussetzt, entziehen.

Chevreul fügt noch hinzu: Die Samen, von denen es sich handelt, sind von der Grösse eines Daumengliedes; sie stammen von einem Baume, Pentadesma (Afzelius). Die mit Aether behandelten Kerne gaben an diesen ungefähr die Hälfte ihres Gewichts ab.

Die Lösung liess eine fettsäureähnliche, bei 54° C. schmelzbare Substanz zurück, welche aus zwei Säuren bestand, von welchen die eine bei 60°, wie Margarinsäure, die andere noch viel leichter schmelzbar war.

Der nochmals mit Aether behandelte Rückstand bestand aus der bei 60° schmelzbaren Säure, verbunden mit Kalk und sehr geringen Mengen von Magnesia.

Die frischen, von Gabon gekommenen Samen gaben Chevreul im Laufe des Monats October 1853 folgende Resultate:

100 Th. der Kerne gaben 63,63 Fett; dieses gab bei Behandlung mit Magnesia 0,05 bei 60° schmelzbare Fett-

säure. Der mit Magnesia behandelte Rückstand gab an Aether noch 0,95 neutrales, bei 18—20° C. schmelzbares Oel ab.

Diese Resultate beweisen, dass das Oel des Pentadesma im natürlichen Zustande neutral ist, und dass die Säuerung in den Körnern durch eine eintretende Veränderung erzeugt wird.

Ueberdies gaben die Kerne nur 2,02 p. C. Asche. Chevreul kennt den Ursprung des Kalkes nicht, welcher in den veränderten Petadesma-Körnern mit der Fettsäure verbunden war.

XXXII.

Ueber die Veränderungen, welche die neutralen Fette in Berührung mit der atmosphärischen Luft erleiden.

Von

Berthelot.

(Journ. de Ph. et de Chim. 3. Sér. t. XXVII. Févr. 1855, pag. 96.)

Beim Ranzigwerden oxydiren sich die Fette und werden sauer. Der dabei auftretende unangenehme Geruch und Geschmack der zersetzten Fette rührt von der Bildung verschiedener Fettsäuren her, welche bald präexistiren im neutralen Fette, bald erst durch Oxydation desselben entstehen.

Die erwähnten Veränderungen der Fette scheinen durch die Gegenwart verschiedener in den Geweben der Pflanzen und Thiere, aus welchen die Fette ausgezogen worden sind, enthaltener Stoffe hervorgerufen und beschleunigt zu werden.

Bei der Umänderung der natürlichen Fette sind diese drei Erscheinungen: die Säurebildung, die Oxydation und

die Wirkung der fremden Substanzen im Allgemeinen gleichzeitig und so zu sagen untrennbar. Daher ist es schwierig, die Wirkung jeder derselben zu unterscheiden.

Es fragt sich, ob diese Vereinigung der drei Phänomene aus der Natur der Fette selst herzuleiten sei, so wie ferner, ob sich ein reines Fett in Berührung mit der Atmosphäre nothwendig verändern müsse; und ob diese Veränderung eine constante und gleichzeitige Bildung der oxydirten und sauren Produkte einschliesst?

Dieser letzte Punkt ist um so schwieriger zu entscheiden, als alle natürlichen Fette die äusserst leicht oxydirbare Oleïnsäure in Form von Oleïn enthalten.

Die von mir dargestellten künstlichen Fette gaben Veranlassung zu einigen neuen Versuchen über diese Frage. Ich habe in der That neutrale Fette von vollkommener Reinheit auch mit anderen Säuren, als Oleïnsäure, durch Synthese erhalten. Gewisse dieser Fettsäuren sind unter den gewöhnlichen atmosphärischen Zuständen unveränderlich.

Die oben erwähnten Versuche sind von dreierlei Art:

1) Neutrale Fette wurden in schlecht verschlossenen Flaschen während einer gewissen Zeit sich selbst überlassen.

2) Es wurde das unter gewissen Bedingungen von denselben absorbirte Volumen des Sauerstoffgases bestimmt.

3) Einige derselben wurden bei verschiedenen Temperaturen der Einwirkung des Wassers unterworfen.

I. Wirkung der atmosphärischen Luft.

1) Die künstlichen Oleïne werden in einigen Wochen sauer.

2) Die Valerine, aus Valeriansäure und Glycerin gebildet, werden ebenfalls sauer und nehmen den Geruch der Valeriansäure an.

3) Die Butyrine säuern sich mit grosser Schnelligkeit, aber nur schwach.

4) Die Acetine, aus Essigsäure und Glycerin gebildet, werden in Berührung mit der Luft schwach sauer.

5) Das Benzoïcin, aus Benzoësäure und Glycerin zu-
sammengesetzt, wird mit der Zeit sauer.

Alle diese Verbindungen sind flüssig. Man sieht, dass
sie sich wie die Fette und die natürlichen Oele säuern.
Ich wollte nun prüfen, ob diese Erscheinung beständig mit
ihrer Oxydabilität zusammenhänge.

II. Absorption des Sauerstoffgases durch neutrale Fette.

Diese Versuche wurden so ausgeführt, dass man ein
bekanntes Gewicht des Fettes in ein bestimmtes Volumen
Sauerstoffgas brachte. Bald wurden die Versuche über
Quecksilber, bald in verkorkten Flaschen über Wasser an-
gestellt. Auf gleiche Weise prüfte ich, welchen Einfluss
die Gegenwart von Messing und die von Bleioxyd auf die
Oxydation hervorbringe. Endlich untersuchte ich auch die
Oxydation der den Fetten correspondirenden Aether. Auf
diese Weise suchte ich den Einfluss zu beurtheilen, welchen
der bald durch Glycerin, bald durch Alkohol neutralisirte
saure Körper ausübte. Es ist übrigens bekannt, dass sich
die Aether, wie die neutralen Fette, an der Luft säuern.

1) Den von Saussure beobachteten Thatsachen über
die Oxydation der Oele (*Ann. de Ch. et de Ph. t. XLIX, p.* 225)
füge ich folgende bei: Natürliches Oleïn absorbirt im
Dunkeln während $2^1/_2$ Monat 6 p. C. seines Gewichts von
Sauerstoffgas. Sind Messingfeilspähne oder ist Bleioxyd
anwesend, und wirkt gleichzeitig Tageslicht ein, so steigt
die Absorption bis zu 8 p. C.

Der Oleïnsäureäther absorbirt im Dunkeln mit Sauer-
stoff zusammengebracht nur 1 p. C., in Gegenwart von
Messing nimmt derselbe etwas mehr auf.

2) Die Valerine absorbiren in einer feuchten Sauer-
stoffgas-Atmosphäre im Verlauf von $2^1/_2$ Monat ausseror-
dentlich geringe Quantitäten; ihre Absorptionsfähigkeit
wird erst durch vorhandene Messingspähne bemerklich;
sie steigt dadurch ungefähr bis 2 p. C. vom Gewichte der
Oele.

3) Die Butyrine mit oder ohne Beifügung von Messing-
staub oder Bleioxyd absorbiren in $2^1/_2$ Monat von feuchtem
Sauerstoffgas nicht wahrnehmbare Quantitäten.

Dasselbe gilt vom Butteräther, einer Verbindung, welche gleichfalls einer freiwilligen Säuerung fähig ist.

4) Das Diacetin absorbirt in $2^1/_2$ Monaten und im Dunkeln 1 p. C. Sauerstoffgas. Bei Gegenwart von Messing in derselben Zeit dagegen 5 p. C.

Der Essigäther absorbirt unter denselben Verhältnissen ungefähr die nämliche Quantität Sauerstoffgas.

5) Das Monobenzoïcin absorbirt während $2^1/_2$ Monat kein wahrnehmbares Volumen, eben so der Benzoëther.

Also können gewisse Glycerinverbindungen, die Butyrine, das Benzoïcin sich säuern, ohne sich zu oxydiren. Die gleichzeitig mit den correspondirenden Aethern angestellten Versuche zeigen in der Hinsicht in diesen Verbindungen dieselben Eigenschaften, wie die neutralen Fette.

Eine solche Annäherung lässt schliessen, dass in diesen verschiedenen Verbindungen die Oxydation besonders von der speciellen, entweder durch Glycerin oder durch Alkohol neutralisirten, Säure abhängt. Die Säuerung ist dagegen eine den Fetten und Aethern eigenthümliche Erscheinung, insofern dieselben allgemein aus mit Alkohol oder Glycerin verbundenen Säuren bestehen.

Also scheint die Bildung einer Säure auf Kosten der neutralen nicht oxydirbaren Fette aus ihrer directen Trennung in Säure und Glycerin zu resultiren und folglich die Gegenwart von Wasser oder Feuchtigkeit zu erfordern.

Dieses Verhalten des Wassers geht aus den folgenden Versuchen von selbst hervor.

III. Einwirkung des Wassers auf die neutralen Fette.

1) Wenn man 1,3 Grm. natürliches Oleïn mit 1 Grm. Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre 6 Stunden bei 220—225° erhitzt, so zersetzt sich ein grosser Theil des Oleïns in Oleïnsäure und Glycerin. Letzteres findet sich im Wasser und ist von merkwürdiger Reinheit.

Dieser Versuch erinnert an die Umbildung der neutralen Fette in Fettsäuren und ihre Destillation mit Hülfe eines überhitzten Dampfstroms, nur dass er unter genauer bestimmten Bedingungen ausgeführt ist, sowohl was die

Temperatur, als die Bestimmung der Produkte der Reaction betrifft.

2) Wird Wasser während 63 Stunden mit Divalerin auf 100° erwärmt, so bewirkt es die Regeneration von etwas Valeriansäure.

3) 1,2 Grm. Dibutyrin, 6 Stunden mit 1 Grm. Wasser bei 220° in Berührung gelassen, zersetzte sich unter Freiwerden von ungefähr ²/₃ seiner Buttersäure.

4) Habe ich mit einigen Aethern analoge Versuche gemacht*).

Das Wasser zersetzt also unter geeigneten Umständen die neutralen Fette schnell in Fettsäure und Glycerin.

Von einer ähnlichen, aber langsameren Wirkung des atmosphärischen Wassers scheint mir die Säuerung der nicht oxydablen Fette abzuhängen. Diese langsame Wirkung der Feuchtigkeit ist, wie ich glaube, die Hauptursache der allmählichen Säuerung der neutralen Fette. Die Gegenwart der fremdartigen Stoffe spielt hauptsächlich eine beschleunigende, aber keineswegs eine wesentliche Rolle dabei. Die Oxydation endlich ist ein begleitendes Phänomen, das vor Allem durch die Gegenwart des Oleïns bedingt ist.

XXXIII.

Notizen.

1) *Ueber das Vorkommen des Aldehyds im Weine, Essig, destillirten Essig und Branntwein, so wie über einige neue Reactionen des Aldehyds, welche dasselbe mit der Glucose gemein hat.*

M. Lahens machte die Beobachtung, dass eine Lösung von weinsaurem Kupferoxyd - Kali durch einen schon längere Zeit aufbewahrten Essig reducirt wurde (*J. de Ph. et de Ch.* 3e *Sér. t. XXVII, pag.* 37). Auch bei wieder-

*) Dies. Journ. LXI, p 159.

holter Destillation dieses Essigs, wodurch derselbe von jeder allenfalls darin vorkommenden Verunreinigung mit kleinen Mengen von Zucker befreit sein müsste, so wie auch mit andern Proben von im Wasserbade destillirtem Essig erhielt der Verf. dieselbe Reaction.

Da chemisch reine Essigsäure und Holzessigsäure keine Reduction des weinsauren Kupferoxyd-Kalis hervorbrachte, so schloss der Verf. auf die Gegenwart einer fremden und zwar flüchtigen Beimengung im oben erwähnten Essig.

Es lag die Vermuthung auf Gegenwart von Aldehyd jedenfalls am nächsten, und wirklich erhielt der Verfasser, nachdem er den Essig mit Kalkmilch neutralisirt und dann destillirt hatte, im Destillate alle charakteristischen Reactionen des Aldehyds. Von dieser Beimischung hängt auch die Eigenschaft ab, sich beim Erwärmen mit Kali zu bräunen.

Durch künstliche Zusammensetzung eines aldehydhaltigen Essigs erhielt er den Beweis, dass das so flüchtige Aldehyd bei seinem gleichzeitigen Vorkommen mit Essigsäure sehr wenig flüchtig wird, wodurch der Umstand, dass sich noch in Jahre lang aufbewahrtem Essig Aldehyd vorfindet, genügend erklärt wird.

Zur Lösung der Frage, ob das Aldehyd im Essig schon präexistire, oder erst durch die Destillation desselben erzeugt werde, wurden vom Verf. folgende Versuche ausgeführt:

Er mischte 2 Vol. Weinessig mit 1 Vol. Aether bei 60° C., um das Aldehyd ganz oder wenigstens theilweise durch den Aether auszuziehen, decantirte den Aether und theilte ihn in zwei Portionen.

Die erste Portion wurde unter allen Vorsichtsmassregeln, durch welche die Bildung von Aldehyd aus Aether durch Einwirkung des Lichts und der Atmosphäre verhindert wird, bei 100° C. mit weinsaurem Kupferoxyd-Kali behandelt, wodurch eine vollkommen deutliche Reaction eintrat.

Die zweite Portion gab bei Behandlung mit Ammoniakgas das von Liebig beschriebene Aldehydammoniak.

Es präexistirt also das Aldehyd im Essig, wenn auch vielleicht durch Destillation desselben noch mehr gebildet wird.

Indem der Verf. mit Wein, Branntwein und Alkohol lieselben Versuche anstellte, zeigte sich, dass diese Flüsigkeiten gleichfalls in vielen Fällen aldehydhaltig sind.

Der Branntwein und der Wein scheinen immer aldeydhaltig zu sein, während mehrere Proben von gewöhnichem Alkohol keine Spur von Aldehyd zeigten.

Die Uebereinstimmung des Aldehyds und des Trauenzuckers in ihren Reactionen beschränkt sich nicht allein uf ihr gleiches Verhalten gegen Kali und weinsaures upferoxyd-Kali. Der Verf. fand, dass Aldehyd die Kalkilch eben so gelb färbt, wie dies Traubenzucker thut; fand ferner, dass die Glucose, eben so wie das Aldehyd, im Erwärmen mit salpetersaurer Silberoxydlösung eine eduction zu metallischem Silber veranlasst.

Am leichtesten wird die Unterscheidung Beider sein, enn man die Flüssigkeit vorsichtig zur Trockne abdestilrt und das Destillat auf Aldehyd, und den Rückstand auf lucose mit weinsaurem Kupferoxyd-Kali prüft. Da es öglicherweise noch andere Körper geben kann, welche einsaures Kupferoxyd-Kali reduciren, so kann man von er Gegenwart des einen oder des andern dieser beiden raglichen Substanzen erst dann vollkommen überzeugt ein, wenn auch alle andern charakteristischen Reactionen les Aldehyds oder Traubenzuckers eintreten.

---

2) *Gallussäure,*

welche in der Photographie gewöhnlich als Reductionsnittel angewendet wird, lässt sich bekanntlich nicht ohne ersetzung längere Zeit in wässriger Lösung aufbewahren. . Crookes (Phil. Mag. März 1855. Vol. IX. No. 58, p. 225) t daher ein anderes Lösungsmittel gesucht und dies ist kohol und Essigsäure. Man löst 2 Unzen Gallussäure 6 Unzen Weingeist von 87,6 p. C. Tralles und verscht die erkaltete und filtrirte Flüssigkeit mit 2 Drachmen

Eisessig. Die so bereitete Lösung hält sich sehr lange Zeit unzersetzt und wird bei Zusatz von Wasser nicht gefällt, man kann daher für photographische Zwecke $^1/_2$ Drachme davon noch mit 2 Unzen Wasser versetzen und erhält dann eine Lösung von der sonst gewöhnlichen Stärke. Es ist aber alsdann nöthig, die Silbersalzlösung nur in kleinen Portionen allmählich zuzugiessen, je nachdem die Entwicklung des Bildes es zu erfordern scheint.

---

3) *Ueber die Zersetzung der schwefelsauren Strontianerde und der schwefelsauren Kalkerde vermittelst der kohlensauren Alkalien.*

Von H. Rose.

(Ber. d. Berl. Akademie.)

Die schwefelsaure Strontianerde und die schwefelsaure Kalkerde verhalten sich gegen kohlensaure Alkalien auf eine ganz andere Weise, wie die schwefelsaure Baryterde. Sie werden schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig durch die Lösungen der einfach- und zweifach-kohlensauren Alkalien zersetzt, und diese Zersetzung findet auch statt, wenn man zu den Lösungen bedeutende Mengen von schwefelsaurem Alkali hinzufügt. Durchs Kochen wird die Zersetzung beschleunigt. Die schwefelsaure Strontianerde erfordert eine längere Zeit zur vollständigen Zersetzung durch die kohlensauren Alkalien, als die schwefelsaure Kalkerde.

Auch die Lösung des kohlensauren Ammoniaks bewirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine vollständige Zersetzung der schwefelsauren Strontianerde und der schwefelsauren Kalkerde.

Durch das verschiedene Verhalten dieser beiden Erden im schwefelsauren Zustande und der schwefelsauren Baryterde ist es leicht, diese bei quantitativen und qualitativen Untersuchungen von jenen zu scheiden.

Durch die Lösungen der schwefelsauren Alkalien erfolgt keine Zersetzung der kohlensauren Strontianerde und

der kohlensauren Kalkerde, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch durchs Kochen. Auch die Lösung des schwefelsauren Ammoniaks verändert nicht die beiden kohlensauren Erden bei der gewöhnlichen Temperatur: aber beim Erhitzen werden sie mit Leichtigkeit durch dasselbe zersetzt.

Der Verf. zeigt endlich, wie bei qualitativen Untersuchungen die drei Erden durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Reagentien mit Sicherheit und Leichtigkeit neben einander zu erkennen sind.

---

4) *Ueber das Verhalten der verschiedenen Basen gegen Lösungen ammoniakalischer Salze und namentlich gegen die Lösung von Chlorammonium.*

Von H. Rose.

(Ber. d. Berl. Akademie.)

Durch eine Reihe von Untersuchungen hat sich der Verfasser überzeugt, dass durch kein Mittel so sicher die schwach- oder stark-basische Eigenschaft der verschiedenen Metalloxyde erkannt werden kann, als durch die Behandlung derselben mit Lösungen geruchloser ammoniakalischer Salze, und namentlich mit einer Salmiaklösung. Alle metallischen Basen von der atomistischen Zusammensetzung $2R+O$, und von $R+O$ zersetzen die Lösung des Salmiaks, entwickeln daraus Ammoniak und lösen sich auf, wenn ihre Chlorverbindungen löslich im Wasser sind. Selbst auch die Basen, welche zwar unstreitig von der Zusammensetzung $R+O$ sind, aber doch schon zu den schwächeren gehören, und durch kohlensaure Baryterde, bisweilen auch selbst durch Wasser aus den Lösungen ihrer Salze bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschieden werden können, sind fähig, durchs Erhitzen mit einer Chlorammoniumlösnng dieselbe zu zersetzen und sich aufzulösen.

Dagegen sind die Basen von der Zusammensetzung $2R+3O$, so wie die, welche noch mehr Sauerstoffatome

enthalten, nicht im Stande, selbst durch langes Kochen mit einer Salmiaklösung dieselbe zu zersetzen, so dass durch das Verhalten der verschiedenen Oxyde gegen diese Lösung die atomistische Zusammensetzung der Basen am besten festgestellt werden kann.

Nur eine einzige Ausnahme hat dieses, wie es scheint, allgemein geltende Gesetz. Die Beryllerde kann nämlich die Salmiaklösung zersetzen und sich auflösen. Aber von allen Basen von der Zusammensetzung $2R + 3O$ ist diese Base unstreitig die stärkste, so dass auch viele Chemiker ihr die Zusammensetzung $R + O$ geben. Nur die Uebereinstimmung in der Krystallform der dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt gewesenen Beryllerde mit der der Thonerde und das mit Letzterer übereinstimmende Atomvolum, konnten den Verf. früher bestimmen, der Beryllerde die Zusammensetzung $2Be + 3O$ zukommen zu lassen.

Uebrigens verliert die Beryllerde die Eigenschaft, die Chlorammoniumlösung zu zersetzen, wenn sie vorher sehr stark erhitzt worden ist.

---

5) *Ueber das Thiosinäthylammoniumjodid.*

Um Aufschluss über die rationelle Zusammensetzung des Thiosinammins zu bekommen, hat C. Weltzien (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, 103) die Einwirkung des Jodäthyls auf dasselbe untersucht.

Wenn eine alkoholische Lösung von Thiosinammin mit Jodäthyl erwärmt wird, so erhält man beim Verdampfen eine in Wasser, Weingeist und Aether lösliche krystallinische Masse, die an der Luft unter Ausscheidung von Jod gelb wird. Sie besteht in 100 Th. aus:

				Berechnet.
C	25,51	—		26,47
H	5,02	4,87		4,78
J	—	—	46,55	46,69

entsprechend der Formel $C_{12}H_{13}N_2S_2J$, d. h. sie ist die Jodverbindung von Thiosinäthylammonium oder die Jodwasserstoffverbindung von Hinterberger's Thiosinäthylamin.

Da das Thiosinammin durch sein Verhalten gegen
isen sich weder als ein Ammoniummolekül, noch als
ne Schwefelcyanverbindung documentirt, so betrachtet
er Verf. dasselbe als ein Ammoniakmolekül folgender
onstitution:

$$N \left\{ \begin{matrix} H \\ C_2N \\ C_6H_5 + 2HS \end{matrix} \right\}.$$

Durch Hinzutreten von Jodäthyl zu demselben ent-
eht die Jodverbindung eines Ammoniummoleküls, des
hyiosinäthylammoniums:

$$N \left\{ \begin{matrix} H \\ C_2N \\ C_6H_5 + 2HS \\ C_4H_5 \end{matrix} \right\} J.$$

Wird das Thiosinamin durch Quecksilberoxyd zerlegt,
entsteht aus ihm unter Abscheidung von Schwefel-
ecksilber Sinnamin, ein neues Ammoniummolekül von
er Formel:

$$N \left\{ \begin{matrix} H \\ C_2N \\ C_6H_5 \end{matrix} \right\}$$

id das aus dem Senföl entstehende Sinapolin würde mit
erhardt als Diallylharnstoff betrachtet werden können,
id der Diallylharnstoff andererseits als cyansaures Diallyl-
nmoniumoxyd. So würde man analog dem zweifach-
hwefligsauren Aldehydammoniak gegenüber dem Taurin
lgende metamere Verbindungen aufstellen können, von
nen freilich einige noch nicht dargestellt sind.

Cyansaures Ammoniumoxyd. Harnstoff.

$$N \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \\ H \end{matrix} \right\} O + C_2NO \qquad N \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ C_2H_2NO_2 \end{matrix} \right.$$

Cyans. Diallylammoniumoxyd (?). Sinapolin.

$$N \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \right\} O + C_2NO \qquad N \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ C_{14}H_{10}NO_2 \end{matrix} \right.$$

Schwefelcyanallylammonium (?).

$$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CyS_2$$

Thiosinammin.

$$N\left\{\begin{matrix}H\\C_2N\\C_6H_5H_2S_2\end{matrix}\right.$$

Zweifach-schwefligs. Aldehyd-Ammoniak (Acetylammoniumoxyd).

$$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\C_4H_3\end{matrix}\right\}O\ddot{S}+\dot{H}\ddot{S}$$

Taurin.

$$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\C_4H_5S_2O_6\end{matrix}\right.$$

Ein Versuch, direct Aethyl-Harnstoff-Ammoniumjodid, analog den von Wurtz aus schwefelsaurem Methylamin etc. dargestellten Verbindungen (s. dies. Journ. LIII, p. 44) aus Jodäthyl und Harnstoff in zugeschmolzenen Röhren zu gewinnen, gelang nicht.

---

6) *Ueber die Darstellung des Sauerstoffs im Grossen*

durch Zersetzung des Wassers giebt D. Müller (*Compt. rend. t. XL, No.* 16. *Avril* 1855, *pag.* 906) einige Bemerkungen. Folgende Thatsachen bildeten den Ausgangspunkt seiner Arbeit.

1) Eine Lösung von Chlor in Wasser, in einem Glasgefäss eingeschlossen, zersetzt sich nach und nach in Chlorwasserstoffsäure und freien Sauerstoff.

2) Chlor und Wasserstoff verbinden sich unmittelbar unter allen Umständen bei Einfluss der Wärme.

Es ist demnach nichts natürlicher, als diese grosse Affinität des Chlors zum Wasserstoff zur Zersetzung des Wasserdampfes bei einer hohen Temperatur anzuwenden. Unter dem Einfluss der Wärme verbindet sich das Chlor mit dem Wasserstoff des Wasserdampfes zu gasförmiger Chlorwasserstoffsäure, während Sauerstoff frei wird. Ein kleiner Theil des Letzteren kann sich mit Chlor zu Ueberchlorsäure verbinden, der grössere Theil dagegen bleibt im freien Zustande mit Chlorwasserstoffgas zurück. Indem man das Gasgemenge durch ein mit Wasser gefülltes Gefäss gehen lässt, löst sich das Chlorwasserstoffgas auf, während reines Sauerstoffgas zurückbleibt.

Die zur Verbindung geeignete Temperaturerhöhung ist ungefähr $+120^0$ C.

XXXIV.
Stauroskopische Beobachtungen.

Von

Prof. F. v. Kobell.

(Gel. Anz. d. k. Bayr. Akad. d. W.)

(Hierzu eine Steindrucktafel.)

Ich habe meine Untersuchungen mit dem Stauroskop*) gesetzt, und an einigen geeigneten Krystallen die hwinkel gemessen und die Kreuzrichtungen oder Abtionsrichtungen, wie man sie auch nennen kann, näher bestimmen gesucht. — Von der richtigen Construction Instruments, der gehörigen Stellung des Turmalins etc. zeugt man sich leicht, wenn man eine gute Spaltungsl von Anhydrit den Quadratseiten der Trägerplatte llel und das Drehrohr auf den Nullpunkt des graduirten ens einstellt. Das Kreuz des Calcits muss dann in naler Stellung erscheinen, nämlich die Arme horizontal vertikal stehend. Erscheint das Kreuz etwas gedreht war die Anhydritplatte genau gestellt worden, so ist stens nur ein geringes Verschieben des Turmalins ig, um die Correction herzustellen, wenn sonst das rument gehörig gearbeitet ist. Für die allgemeine ersuchung, ob ein Krystall ein- oder zweiaxig sei, hat ı ausser der geeigneten Wahl der Flächen noch welich die *Dicke* der Blättchen zu beachten. Sollen die raktere verlässig sein, so dürfen die Blättchen nicht r $^1/_5$ — $^1/_6$ Linie dick genommen werden. Wenn sie erdem nur die Trägeröffnung decken, welche nicht Linie gross zu sein braucht, so können sie unterıt werden. Mehrere Muskowite und die Phlogopite en in ganz dünnen Blättchen kein Drehen und über-

*) Das Gefäss des beschriebenen Stauroskops (s. dies. Journal XIV, p. 389) verfertigt Mechanikus Stollnreuther in München e Turmalin und Calcit) für 14 fl. rh.

zeigen keine Veränderung des Kreuzes, während sie d
Erscheinung deutlich zeigen, wenn Blättchen von ob
Dicke genommen werden. Bei Krystallen, die nich
äusserst vollkommen spaltbar sind, wie die Muskowite
kommt man selten in den Fall, sehr dünne Blättchen
verwenden zu können, und kann sich über den optis
Charakter bei ihnen also weniger täuschen. Da die
tesseralen Krystalle das Kreuz auch nicht verändern,
könnte bei den einaxigen Krystallen in so ferne eine
Verwechslung entstehen, als man durch ihre basis
Flächen sieht, wo ebenfalls keine Kreuzänderung b
Drehen vorkommt; man darf sie aber dann nur stark
neigt auf den Träger befestigen und untersuchen,
werden sie das Kreuz drehen, während es die tesser
Krystalle in keiner Lage verändern. Bei diesen kann
dergleichen Veränderung nur durch Reflexionen entste
wenn man sie ausserhalb des Instruments untersu
will, befinden sie sich aber auf dem Drehcylinder im R
so kommen diese Reflexionen nicht vor. In den mei
Fällen entscheidet aber die Krystallisation schon, denn
man es mit Spaltungsplatten zu thun, so weiss man,
nach den krystallographischen Gesetzen Spaltbarkei
einer oder zwei Richtungen bei den tesseralen Kryst
nicht vorkommen kann, ein Spaltungsstück mit drei S
tungsrichtungen bietet aber bei einem doppelt breche
Mineral immer Flächen, welche beim Durchsehen
Drehen das Kreuz verändern. Bei den Messungen wu
die Krystallplättchen von oben angegebener Dicke,
auch dicker, angewendet und im Falle des Anschlei
parallele Flächen hergestellt. Letzteres ist übrigens n
unbedingt nothwendig und es genügt, wenn *eine* Kry
fläche der Ebene des Trägers parallel liegt, die gegen
liegende kann dann ohne Aenderung des Resultats
Beobachtung immerhin nicht vollkommen parallel
Dagegen ist das genaue Einstellen der zu beobachte
Fläche *nach der Ebene* des Trägers und noch mehr
ihrer Kanten oder Seiten zu den Quadratseiten ein we
liches Erforderniss einer verlässigen Messung. Wenn
Kanten oder Seiten nicht über 2''' lang sind und

Krystallplatte über $1^1/_2'''$ dick, so muss man sehr behutsam einstellen, oder es können bedeutende Fehler gemacht werden. Sind die Flächen, welche eine Kante bilden, nicht eben oder ist eine derselben gestreift, so können Unrichtigkeiten beim Einstellen vorkommen, da die Streifen bekanntlich von sich wiederholenden Combinationen herrühren und die vermeinte Kante nur in aneinandergereihten, sehr kleinen Kantentheilen der oft nicht gleichförmig aggregirten Individuen erscheint, also mancherlei Unterbrechungen und Verschiebungen erleidet. Dieses ist vorzüglich der Fall, wenn die Streifen nicht in der Ebene der Fläche liegen, welche man beobachtet, sondern wenn sie zu ihr geneigt sind, wie die Streifen der Prismenflächen gegen die Pyramidenflächen an den Randkanten des brasilianischen Topas, des Vesuvians von Mussa etc.

Geht aber die Streifung in der Ebene des Trägers parallel der Kante, auf welcher man die Drehung untersucht, so dient sie zur Erleichterung beim Einstellen. Da auf jeder Fläche nur eine Kreuzrichtung vorkommt, so ist es auch nicht nothwendig, ihre Lage z. B. bei Pyramidenflächen durch Messen auf jeder Seite des Dreiecks zu bestimmen, das Messen auf *einer* Seite oder Kante ist hinreichend, wenn diese die erforderliche Beschaffenheit hat, nämlich gerade und nicht zu kurz ist. Die Kreuzstellung auf der andern Seite lässt sich dann leicht durch Rechnung finden, wenn man die ebenen Winkel der Fläche kennt, welche aus den Neigungswinkeln berechnet werden. Nur der Controle wegen ist es zweckmässig, auf solchen Flächen die Drehwinkel auf zwei oder allen drei Seiten zu bestimmen. Da die Kreuzlagen mit den Elasticitätsaxen und optischen Axen zusammenhängen und die Verhältnisse und Winkel dieser, an Mineralien, welche wir zu derselben Species rechnen müssen, mannigfaltig schwanken, so ist vorauszusehen, dass auch hier solche Schwankungen sich finden werden. Sind dergleichen aber in unregelmässiger Bildung des Krystalls begründet, so werden sie sich an verschiedenen Individuen von gleichem Fundort nicht constant erweisen. Ich habe schon früher bemerkt, dass man Messungen kein Vertrauen schenken darf, welche mit

einem verzerrten Kreuzbild erhalten wurden. Diese Verzerrungen sind wohl in den meisten Fällen Folge unvollkommener Bildung des Krystalls. Sie kommen öfters vor und gewöhnlich nur nach *einer* Seite der Drehung und daraus erklärt sich auch, dass die scheinbar normalen Kreuze beim Drehen nicht immer um 90° auseinander liegen, sondern der Winkel zuweilen um 6°—8° differirt. Aus diesem Grunde ist auch das Kreuzbild zum Beobachten besser, als das Bild eines zweiaxigen Krystalls, weil eine Verzerrung an Ersterem leichter erkannt wird als an Letzterem. Ich wiederhole auch, dass nicht anhaltendes, sondern öfteres Durchsehen, nachdem man das Auge etwas ruhen liess, zur richtigen Beurtheilung der Stellung des Kreuzes zweckdienlich ist.

Ich habe unter den geprüften Krystallen auch solche aufgenommen, deren Verhalten wohl vorauszusehen war, ich that es aber, weil man in diesem Gebiete öfters auf ganz unerwartete Anomalien gestossen ist, wie Boracit, Analcim, Apophyllit etc. bekannte Beispiele sind.

Hexagonales System. Durch die basische Fläche verhielt sich der *Pyrosmalith* wie die früher angegebenen Krystalle, das Kreuz wurde beim Drehen nicht verändert. Eben so beim *Xanthophyllit*, *Clintonit* und *Disterrit*. Den Letztern ausgenommen, konnten von diesen Mineralien hinlänglich dicke und durchsichtige Blättchen untersucht werden. Gleiches Verhalten zeigte der *Brucit* von Hoboken, der *Hydrargillit* von Schischimskaja Gora im Ural und der *Chalkophyllit*. Der *Kämmererit* zeigte sich ebenfalls *einaxig*, ich konnte hinlänglich dicke, durchsichtige Tafeln untersuchen, die Krystallisation kann also nicht die des Ripidolith sein.

Die *Biotite*, welche nach den neuern Untersuchungen zum Theil oder alle zweiaxig sind, verhalten sich in sehr dünnen Blättchen und meistens sind nur solche der Farbe wegen hinreichend durchsichtig, den einaxigen Mineralien vollkommen gleich, sie verändern das Kreuz beim Drehen nicht, nur ein Abbrechen und Verschieben der Ringe ist meistens bemerkbar. Solches zeigen aber auch entschieden einaxige Mineralien durch die basischen Flächen, wie der Apophyllit. Nach den Beobachtungen von Sillimann,

Senarmont, Blake, Dove, Dana, Grailich u. A. ist der optische Axenwinkel der meisten Biotite 5° und unter 5°, und Grailich*) ist der Ansicht, dass sich ihnen ohne bestimmte Grenzen die Phlogopite anschliessen, deren Axenwinkel bis etwa 17° steigt. Letztere können, wie schon gesagt worden, leicht als zweiaxig erkannt werden, da sie meistens in hinlänglich dicken Tafeln noch durchsichtig genug sind, an den Biotiten aber kann der Charakter der Zweiaxigkeit zur Zeit im Stauroskop nicht immer nachgewiesen werden. Dove hat für das Erkennen solcher Krystalle deren dichroitische Eigenschaft oder ungleiche Absorption des Lichtes benutzt, in Folge welcher sie das Farbenbild einer gekühlten Glasplatte im polarisirten Licht hervorrufen, wenn sie als analysirend statt des Turmalins gebraucht werden.

Ich habe mich überzeugt, dass der Biotit von Monroe das Farbenbild ziemlich deutlich hervorbringt, doch auch nicht viel mehr, als wenn man eine geeignete Calcitplatte einschaltet, auch ein braunrother Biotit von Aschaffenburg zeigte das Bild, doch nur sehr schwach, dagegen zeigten es andere Biotite nicht und mit vielen Krystallblättern, selbst gefärbten, wie von Klinochlor, von einem etwas bräunlichen Muskowit von 65° opt. Axenwinkel, war kein Bild hervorzubringen, während dieselben und noch dünnere Blätter im Stauroskop sogleich und entschieden als zweiaxig zu erkennen waren. Es scheint also dieses Kennzeichen ziemlich beschränkt und ist vielleicht von der Art des gekühlten Glases abhängig (ich gebrauchte einen Würfel von 1 Zoll Seitenlänge).

Wie mit den Biotiten verhält es sich mit solchen Ripidolithen, welche der dunkeln Farbe oder geringen Durchsichtigkeit wegen nur in sehr dünnen Blättchen beobachtet werden können. Sie verändern beim Drehen das Kreuz nicht, obwohl sie zweiaxig sind und die Krystallisation nach Kokscharow's Untersuchungen neuerlich als klinorhombisch bestimmt wurde**). So habe ich namentlich an

*) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. zu Wien. Bd. XI, p. 65.

**) Materialien zur Mineralogie Russlands. Bd. II, Lief. 9.

dem von mir zuerst untersuchten Ripidolith von Achmatof eine deutliche Veränderung des Kreuzes, wie sie andere zweiaxige Mineralien zeigen, nicht beobachten können, weil die Blätter zu dünn genommen werden mussten, dagegen erschien sie sehr bestimmt, in der Art wie beim Talk, an einem weniger gefärbten durchsichtigen und fast $^3/_4'''$ dicken tafelförmigen Krystall von demselben Fundort, eben so an einem Ripidolith aus dem Zillerthal, welcher mit Sphen und Zirkon vorkommt, an einem in Blättern von $^1/_6'''$ schön smaragdgrünen, durchsichtigen, von Hollersbach im Pinzgau, welcher auch mit Sphen und Magnetit vorkommt und an dem lichtegrünen aus dem Piemontesischen, der den hyazinthrothen Grossular begleitet. Der *Klinochlor*, sowohl der amerikanische als der bayerische, zeigen sich entschieden zweiaxig, wenn sie in Blättern von $^1/_5$—$^1/_6'''$ dick untersucht werden. Waren die Blätter vom amerikanischen Klinochlor dicker, so zeigte sich die Veränderung weniger, das Kreuz blieb dunkel, änderte aber beim Drehen etwas die schwarze Farbe. Der Ripidolith dürfte sich demnach zum Klinochlor verhalten wie der Biotit zum Phlogopit, d. h. sie unterscheiden sich nur durch kleineren oder grösseren Winkel der optischen Axen. Da aber nach Unterschieden in diesen Winkeln allein nicht Mineralspecies aufgestellt werden können, so werden künftig die Phlogopite der Species Biotit und der Klinochlor der Species Ripidolith einverleibt werden müssen, da eine vermeintliche Verschiedenheit durch eine und zwei optische Axen, nach welcher sie bisher getrennt wurden, sich nicht erwiesen hat. Wenn aber Kokscharow meint, man solle nun den Ripidolith Klinochlor nennen, so wäre das eben so wenig zu rechtfertigen, als wenn man den Biotit künftig als eine Varietät des Phlogopit ansehen und statt diesen Biotit zu nennen, jenem den Namen Phologopit geben wollte. Am Namen ist freilich wenig gelegen, an der Verwirrung aber, die aus einer solchen Handhabung der Nomenklatur entspringt, ist allerdings viel gelegen.

Der *Pennin* von Zermatt ist einaxig, am *Chlorit* aus dem Salzburgischen konnte ich beim Drehen nur ein schwaches Trennen der Kreuzarme bemerken.

Den *Eudialyt* und derben *Nephelin* (Eläolith) konnte ich auf den basischen Flächen nicht beobachten. Splitter, welche ich untersuchte, drehten deutlich das Kreuz. Der Eudialyt kann dadurch vom Almandin sogleich unterschieden werden. — Der *Chabasit* stellt auf den Rhomboëderflächen das Kreuz nach den Diagonalen wie gewöhnlich.

Von Interesse war mir die Untersuchung eines *Skalenoëders* von Calcit. Die gebrauchten Krystalle waren von der gewöhnlichen Varietät, deren Scheitelkantenwinkel 144° 24′ und 104° 38′, der Randkantenwinkel = 132° 58′. Aus mehreren Messungen ergaben sich die Drehwinkel, wenn die Kanten *ac*, *ab*, *bc* Fig. 4 horizontal eingestellt wurden, für *ac* = 28—29° nach links (α), für *ab* = 6—7° nach rechts (β), für *bc* = 17—18° nach links (γ). Besonders die Kanten *ac* und *bc* waren an einer Platte, an welcher zur Krystallfläche eine parallele angeschliffen war, gut zu messen.

Aus den angegebenen Neigungswinkeln berechnen sich die ebenen Winkel des Dreiecks Fig. 4 in a = 54° 40′, in b = 24° 18′, in c = 101° 2′, ferner berechnen sich die ebenen Winkel des horizontalen Querschnitts durch die Randkanten Fig. 15 in a = 141° 47′, in b = 158° 13′. Man ersieht aus diesem Schnitte und der eingeschriebenen Basis der Hexagonpyramide, wie die Kreuzebenen *cd* und *cb* liegen. Die Rechnung ergiebt, dass der 12-seitige Querschnitt die Skalenoëderfläche so schneidet, dass an der stumpferen Seitenkante ein ebener Winkel von 97° 25′ entsteht, woraus weiter folgt, dass eine Ebene, welche rechtwinklig auf den Seiten dieses Querschnittes steht, mit der Randkante des Skalenoëders einen Winkel von 117° 55′ bilden muss. In Fig. 4 ist diese Ebene durch *bd* angegeben. Es ist aber 117° 55′ — 90° = α = dem Drehwinkel auf der Randkante *ac*, welcher sich in dieser Weise zu 27° 55′ berechnet. Daraus ergeben sich die Drehwinkel auf *ab* = 7° 25′ und auf *bc* = 16° 53′.

Die Kreuzrichtung auf den Flächen des Skalenoëders stellt sich also nach den Höhenlinien der Flächen seiner holoëdrischen dihexagonalen Pyramide oder rechtwinklig auf die Seiten seines horizontalen 12-seitigen Querschnitts.

Quadratischss System. An der Pyramide des *arsenik-sauren Kalis* stellte sich das Kreuz normal auf die Randkanten wie beim Vesuvian von Mellit. Auf den Prismenflächen stand es ebenfalls normal in der Richtung der Hauptaxe.

Die Krystallisation des *Kryolith* ist wahrscheinlich quadratisch, denn ich konnte an dem Blättchen einer der Spaltungsflächen das Drehen und Bleichen des Kreuzes deutlich beobachten, während eines von ähnlicher Dicke von einer andern Spaltungsfläche das Kreuz nicht veränderte. *Essigsaurer Kupferoxyd-Kalk* verhielt sich normal.

Das *gelbe Cyaneisenkalium* zeigt sich, wie schon früher angegeben, auf den vollkommenen Spaltungsflächen, die man als die basischen annimmt, nicht quadratisch, sondern optisch zweiaxig. Ich hatte sehr klare Tafeln mit ebenen Flächen zur Beobachtung und stellte ich die Seiten *ab* und *ac* Fig. 1 nacheinander horizontal ein, so erhielt ich den Drehwinkel nach rechts zwischen 32° und 35°. Nimmt man 33°, so schneidet also die Absorptionsrichtung den ebenen Winkel in *a* unter 33° und 57°. Ob die Krystalle eine klinorhombische Combination sind, und ob die ebenen Winkel der Spaltungsflächen wirklich 90° messen oder vielleicht nur annähernd, muss weitern Untersuchungen überlassen bleiben, ich will nur bemerken, dass ich an einer schönen kleinen Tafel mit dem Turmalin ein Ringsystem beobachtet habe, dessen gebogene schwarze Arme sich beim Drehen merklich von einander entfernten. Auch dieses Verhalten spricht für zwei optische Axen.

Der sogenannte *Kolophonit* dreht das Kreuz und kann damit von Grossular und Allochroit leicht unterschieden werden. Ueberhaupt sind zur Unterscheidung von Mineralien, welche tesseral und anders krystallisiren, ganz kleine Bruchstücke, wenn sie nur $^{1}/_{6}$ Linie dick sind, ausreichend, so z. B. zur Unterscheidung der Granaten vom Vesuvian, des Liparit (Flussspath) vom Apatit etc.

Rhombisches System. Die Prismen von *Prehnit* und *Natrolith* zeigten, die Seitenkante der Turmalinaxe parallel gestellt, das Kreuz normal, auf der basischen Fläche des Prehnit stellte es sich wie immer nach den Diagonalen,

eben so am *Schwefel*. Zwillings- und Drillingskrystalle von *Aragonit*, die Seitenkanten der Prismen vertikal gestellt, zeigen das Kreuz normal wie einfache Krystalle.

An einem geschliffenen Würfel von *Cordierit*, von 2''' Seitenlänge, wurden im Stauroskop die Flächen untersucht, durch welche im gewöhnlichen Licht das Mineral fast farblos oder nur wenig gelblich erscheint (für das Prisma von 120° die makrodiagonale Fläche 1). Es erschien das Kreuz in einer Stellung, trübe weiss auf dunklem Grund, beim Drehen um 45° erschien es lichte weiss, die Farben der Ringsegmente lebhaft, beim Drehen um 90° wie gewöhnlich schwarz auf weissem Grund. Auf der zweiten ähnlichen, nur etwas bläulich gefärbten Fläche (der brachydiagonalen 2) zeigte sich das Kreuz in einer Richtung wie gewöhnlich schwarz auf weissem Grund, um 90° gedreht aber schwarz auf schön blauem Grund.

Durch die Flächen mit einer violblauen Farbe zeigt sich das Kreuz in einer Stellung vollkommen deutlich auf bläulichweissem Grunde, um 90° gedreht, verdunkelt sich das Bild unkenntlich. Es hängen diese Erscheinungen mit dem Dichroismus zusammen, der die Polarisation dieses Minerals auffallender begleitet, als bei andern. Wenn man den Cordieritwürfel als analysirend gebraucht und durch durch die Flächen auf eine Calcitplatte gegen den Spiegel sieht, so ist für die Fläche 1 in der einen Stellung das Kreuz bläulichschwarz, in der zweiten weiss, für die Fläche 2 in einer Stellung schön blau, in der zweiten weiss, für die Flächen, nach welchen das Mineral violblau erscheint, zeigt das Kreuz in der einen Stellung dicke schwarze Büschel auf blauem Grund, in der andern ist es blau, die Bilder dunkel. Man muss, um diese Erscheinungen deutlich zu sehen, den Würfel auf dem Träger des Drehcylinders mit etwas Wachs auflegen, weil sonst das Seitenlicht wie bei allen dergleichen Versuchen störend einwirkt.

Als zweiaxig zeigten sich der blättrige *Talk*, der *Pyrophyllit*, *Margarodit*, *Euphyllit*, *Corundophyllit*, *Emerylit* und das glimmerähnliche Mineral, *Astrophyllit*, welches den Leukophan begleitet. Der *Antigorit* und *Bastit* erwiesen sich ebenfalls als zweiaxig.

Die *Muskowite* zeigen in verschieden dicken Blättern beim Drehen das Kreuz blau, gelb, rosa, grün, violett in verschiedenen Nüancen, die Bilder gehören zu den schönsten des polarisirten Lichts. Von $^1/_3$ Linie dick löschen viele dieser Glimmer das Kreuz beim Drehen um 45° ganz aus.

An einigen Rhombenpyramiden habe ich die Drehwinkel auf den Flächen gemessen. Da diese Flächen ungleichseitige Dreiecke sind und nur *ein* Kreuz erscheint, so versteht sich von selbst, dass die Winkel auf den drei Seiten dreierlei sein müssen. Man kann selten alle drei Seiten oder Kanten von der Fläche eines einzigen Krystalls zu den Messungen benutzen, und meistens sind dazu mehrere Individuen nothwendig, an welchen bald diese, bald jene Kante die gehörige Länge hat. Dabei sind Unterschiede beim Drehen auf derselben Kante bemerkbar und ist für denselben Winkel die Drehung nach rechts oder auch nach links. Der Grund hievon liegt darin, dass die Kante, zu welcher sich das Kreuz neigt, für zwei diese Kante bildende Flächen links oder rechts sich befindet. Wenn sich z. B. das Kreuz auf der Randkante gegen die stumpfere Scheitelkante neigt, so findet die Drehung nach links statt, wenn diese Kante zur rechten Seite der Randkante liegt, dagegen nach rechts, wenn sie zu ihrer Linken liegt, versteht sich, wie schon gesagt, für *denselben* Drehwinkel.

Vom *Topas* konnte ich fünf kleine Platten untersuchen, drei von Krystallen aus Brasilien und zwei von einem farblosen Krystall vom Ural.

Die Drehwinhel am brasilianischen Topas konnten wegen der Kürze der Kanten meistens nur auf den stumpferen Seitenkanten *ab* Fig. 5 bestimmt werden. Sie gaben, wenn die Kanten horizontal eingestellt wurden, im Mittel 26° nach rechts und auf *ac* 5° nach rechts, *bc* konnte nicht gemessen werden.

Mit den Neigungswinkeln der Flächen an den Scheitelkanten $ab = 141^0\ 7'$, $bc = 101^0\ 52'$ und an den Randkanten $ac = 90^0\ 55'$ ergeben sich die ebenen Winkel in $a = 69^0\ 40'$, $b = 73^0\ 52'$ und $c = 36^0\ 58'$. Aus dem

Drehwinkel $\alpha = 26^0$ folgt $\beta = 5^0\ 40'$ und $\gamma = 47^0\ 22'$ (letztere Drehung für die Lage der Fläche wie Fig. 5 nach links).

Die gemessenen Kanten waren nicht über 2''' lang, ich glaube aber doch die Messungen anführen zu müssen, weil namentlich der Drehwinkel auf *ab* bei den drei Krystallen wenig differirte.

Ein anderes Resultat gab eine schöne Platte von einem sibirischen Krystall, an welchem aber wegen der vorhandenen Domen nur die Randkante bestimmt werden konnte. Sie war 3''' lang und sehr vollkommen gebildet, die Prismenfläche ganz eben. Die Drehung war auf *ac* bei mehrfach wiederholten Messungen fast ohne Schwanken $= 10^0$; daraus würde $\alpha = 30^0\ 20'$ und $\gamma = 43^0\ 2'$ folgen.

Eine Platte von demselben Krystall, an welcher zu einer schönen Fläche der Pyramide von $127^0\ 36'$ Randkantenwinkel (2P) eine parallele angeschliffen war, gab auf der Randkante den Drehwinkel $= 5^0$. Andere Kanten liessen sich nicht bestimmen.

Aus den Scheitelkantenwinkeln von $130^0\ 27'$ und $74^0\ 59'$ und aus dem Randkantenwinkel von $127^0\ 36'$ ergeben sich die ebenen Winkel der Pyramidenfläche an der stumpfern Scheitelkante *ab* (gegen die Randkante) $= 76^0\ 52'$, an der schärfern Scheitelkante *bc* (gegen die Randkante) $50^0\ 5'$, im Scheitel $= 53^0\ 3'$.

Mit dem gemessenen Drehwinkel für die Randkante $ac = 5^0$ nach rechts, berechnen sich die Drehwinkel auf $ab = 18^0\ 8'$ nach rechts und auf $bc = 34^0\ 55'$ nach links. Fig. 2.

Aehnliche Differenzen wie hier hat man in der Neigung der optischen Axen zur Mittellinie am brasilianischen Topas und an dem farblosen schottischen beobachtet.

Am *Schwefel* zeigte sich das Kreuz auf der Randkante 3^0—4^0 von der normalen Stellung abweichend, an einer etwas dicken Krystallplatte schien es fast normal zu sein, die Drehwinkel auf den Scheitelkanten stimmten aber mit dieser Stellung nicht hinlänglich überein, um sie als Anhaltspunkt nehmen zu können. Ich erhielt an einer Platte für die schärfere Scheitelkante (von $84^0\ 58'$) *bc* Fig. 6,

welche rechts an der Randkante *ac* lag, beim horizontalen Einstellen eine Drehung von 15°—16° nach links und von einem andern Krystall für die stumpfere Scheitelkante *ab*, welche ebenfalls rechts an der Randkante gelegen war, wie in Fig. 7 eine Drehung von 19° nach links.

Aus dem Randkantenwinkel von 143° 24′ (Kupfer) und aus den ebenen Winkeln der Basis von 101° 56′ 44″ und 78° 4′ 16″ berechnen sich die ebenen Winkel in *a* = 75° 43′ (an der stumpfern Scheitelkante), in *c* = 68° 51′ (an der weniger stumpfen Scheitelkante) und in *b* = 35° 26′ (am Scheitel). Geht man von dem Drehwinkel auf *ab* = α = 19° nach links aus, so ist der Drehwinkel für *bc* = β = 16° 26′ und nach rechts für *ac* = γ = 4° 43′ nach links. Dieses gilt für die Pyramidenfläche Fig. 7. Für die Pyramidenfläche Fig. 6, wo die Scheitelkante *ab* links an *ac*, und die Scheitelkante *bc* rechts an *ac*, also gegen Fig. 7 verkehrt liegen, sind zwar die Drehminkel die nämlichen, aber die Richtung ist eine andere, die Drehung auf *ab* geht nach rechts, auf *bc* nach links, auf *ac* nach rechts.

Am *Bittersalz*, *Zinkvitriol* und *rhombischen Nickelvitriol* zeigte sich an der gewöhnlich als Stammform geltenden Rhombenpyramide das Kreuz normal auf der stumpferen Scheitelkante oder kommt der Winkel wenigstens einem rechten ziemlich nahe. Die Krystalle waren indessen nicht vollkommen genug, um befriedigende Resultate für die Drehwinkel auf den andern Kanten zu gewinnen, so viel aber zeigt sich deutlich, *dass die Ebenen der Kreuzrichtung mit der Ebene, in welcher am Bittersalz die optischen Axen liegen, nichts gemein haben*, denn diese steht rechtwinklig auf der Hauptaxe, während jene wie *xx* in Fig. 3 die Hauptaxe *bc* nahezu unter 30° und 60° schneiden (*abcd* = dem brachydiagonalen Hauptschnitt).

Ammoniakbrechweinstein. Am gewöhnlich vorkommenden Sphenoid war auf den Kanten mit dem Neigungswinkel von 64° der Drehwinkel 52°—53°, auf den basischen Spaltungsflächen stellte sich das Kreuz nach den Diagonalen.

Im *klinorhombischen System* habe ich bei nachstehenden Mineralien die Drehwinkel bestimmt.

Gyps. Ein ausgezeichnetes Spaltungsstück von Pariser yps wurde einmal mit *ac* (Fig. 8) = dem muschligen ätterdurchgang, parallel der Turmalinaxe oder vertikal ngestellt, der stumpfe ebene Winkel *a* oben links. Die :ehung war nach rechts *a* = 40°, nach links 50°, dann ırde *ab* = dem faserigen Blätterdurchgang vertikal einstellt, der stumpfe ebene Winkel *a* unten links. Die 'ehung war nach rechts β = 15°, nach links 75° nach m Mittel mehrer Messungen. Die Richtungen *xx* sind ѝ Richtungen, für welche das schwarze Kreuz erscheint. з halbiren die ebenen Winkel in *a* und *c* nicht, sondern den in *c* mit dem faserigen Durchgang 15°, mit dem ıscheligen 50°, in *a* die entsprechenden Complemente. eses gäbe die ebenen Winkel zu 65° und 115°. Sie beıgen in Wirklichkeit 66° 14′ und 113° 46′.

Es fällt also die Kreuzrichtung hier nahezu in die ıge der von Neumann angenommenen optischen Mittelıle, welche nach ihm in dem spitzen ebenen Winkel *c* lt dem muscheligen Durchgang 49° 44′ und mit dem farigen 16° 30′ bildet. Dieses ist übrigens nur zufällig ıd verhält sich z. B. beim Euklas anders.

Die Drehwinkel auf dem gewöhnlich vorkommenden risma von 111° 14′ fand ich 42½°—44° und entsprechende omplemente. War das Klinodoma von 143° 28′ nach vorne kehrt und wurde die links an der stumpfen Seitenkante egende Prismenfläche der Turmalinaxe parallel eingeellt, so war die Drehung 44° nach rechts, auf der rechts ıliegenden Fläche war sie 44° nach links, dann wieder › nach links und auf der vierten Fläche wieder nach ıchts, 1 und 3, und 2 und 4 correspondirend. Eine grösre Platte der gewöhnlich vorkommenden hemitropischen ildung hinter den Turmalincylinder des Stauroskops geılten, zeigte die rechts und links geneigten Kreuzbilder ›ben einander wie in Fig. 9.

Euklas. Es wurde ein Spaltungsstück von einem Prisma, elches an den Enden das Klinodoma von 106° zeigte, rtikal so eingestellt, dass der stumpfe ebene Winkel der ıfel oben links lag, Fig. 10. Gesehen wurde durch die inodiagonale Fläche. Der Drehwinkel nach links war

39°—40½°, nach rechts die Complemente. Die Absorptions richtung schneidet also den spitzen ebenen Winkel Fig. 1 (Neigung der Endfläche zur Hauptaxe) unter 10° und 40 fällt also mit der optischen Mittellinie, welche *ab* parall ist, nicht zusammen.

Orthoklas. Es wurde an einem Spaltungsstück d klinodiagonale Fläche (eine parallele war angeschliffen) eingestellt, dass die Endfläche *ab* Fig. 11 der Turmalina parallel lag. Der Drehwinkel war nach links 6°. Dara ergiebt sich der Drehwinkel für *ac* (dieses vertikal gestel nach rechts 20°. Er wurde zu 19° bis 20° beobacht Die Absorptionsrichtung schneidet also den stumpfen eb nen Winkel in *a* in 20° und 96°.

Wurde das Prisma der Turmalinaxe parallel eing stellt und die Drehung auf den vier Flächen gemessen, s zeigten sich manchmal Differenzen von mehreren Grade ich überzeugte mich aber, dass sie theils in unvollkom mener Bildung des Krystalls, theils darin ihren Grun hatten, dass die Kanten nicht immer die gehörige Läng hatten, um das Einstellen sicher zu machen. Die Kante waren an dem besten Krystall, den ich bestimmen konnt wenig über 2''' lang, der Krystall selbst 3''' hoch, ab mit ebenen Flächen. Für genaue Messungen sollen d Kanten länger und die Platten etwa ½ bis 1 Linie di sein. Als Mittel aus mehrfach wiederholten Messunge ergaben sich die Drehungen, wenn die Flächen an d Kante, auf welcher die Endfläche ruht (diese nach von gedreht), von links anfangend nach rechts herum *a*, *b*, *c*, heissen, auf *a* nach rechts 32° und mit demselben Wink auf *b* nach links, auf *c* nach links, auf *d* nach rechts.

Diopsid. Sowohl an den prismatischen Krystallen v Schwarzenstein im Zillerthal als an denen von Mussa Piemont war die Drehung auf der klinodiagonalen Fläc für die Lage der Kante des Klinodomas *u* von 131° 2 wie in Fig. 14 nach rechts 40°. Von dem Schwarze steiner Diopsid wurden zwei schöne Platten mit abgeschl fenen Flächen beobachtet.

Die Prismenflächen, Spaltungsstücke der Varietät vo

Schwarzenstein zeigten Drehwinkel von 33°—35° und die Complemente.

Amphibol. Von diesem Mineral sind durchsichtige Krystalle sehr selten, ich fand aber einzelne Stellen an Spaltungsstücken eines schwedischen Tremolits und konnte auch dergleichen vom sogenannten Strahlstein aus dem Zillerthal untersuchen. Die Winkel waren zwar nur annähernd zu bestimmen, ich führe sie aber an, weil man bis jetzt von dem optischen Verhalten des Amphibols fast nichts kennt. Die Drehwinkel ergaben sich, wenn die Prismenaxe der Turmalinaxe parellel gestellt wurde, für den Tremolit = 15°, für den Strahlstein = 17—18°.

Stilbit. An einer schönen Tafel konnte die Drehung auf *s* und *s'* Fig. 13 bestimmt werden. Nach Quenstedt neigt sich *s* zur Axe unter 23° 36' 46" und *s'* unter 25° 43' 10", ferner ist $s : t = 119^1/_2{}^0$ und $s' : t = 109^1/_2{}^0$. Wenn *o* die orthodiagonale Fläche oder eine parallele Kante, so ist $s : o = 156^0\ 23'\ 14''$.

Wurde *s* der Turmalinaxe parallel gestellt, so war die Drehung rechts 12—13°, wurde *s'* durch Verschieben auf dem Träger in dieselbe Lage gebracht, so war die Drehung links 37—39°. Nimmt man den Drehwinkel auf *s* zu 12° an, so berechnet sich mit den angeführten Neigungswinkeln der Flächen zu einander der Drehwinkel auf $s' = 37^0$ und wenn 0 oder die Hauptaxe vertikal gestellt wird, so muss die Drehung 11° 36' 46" betragen.

Schwefelsaures Zinkoxyd-Ammoniak. $\dot{Z}n\dddot{S} + NH_4O\dddot{S} + 6\,Aq.$ Es wurden zwei ausgezeichnete Krystalle so eingestellt, dass die Axe des Prisma's von 109° 30' der Turmalinaxe parallel und die Endfläche nach vorne lag. Die Drehung war auf der links von der stumpfen Seitenkante liegenden Prismenfläche im Durchschnitt 7—9° nach links, auf der zweiten rechts an dieser Kante liegenden nach rechts 7—9°, auf der dritten eben so nach rechts und auf der vierten so nach links.

Ganz ähnlich verhielten sich die isomorphen Verbindungen, wo das Zinkoxyd durch Eisenoxydul oder Mangan oxydul vertreten wird.

Zucker. Wurde das Prisma (von 101° 30') der Turmalinaxe parallel gestellt, so ergab sich der Drehwinkel auf

der klinodiagonalen Fläche = 17—18°. Die Kreuzrichtung stellt sich also nicht nach einer der optischen Axen, da eine derselben rechtwinklig auf der orthodiagonalen Fläche steht und mit der andern einen Winkel von 50° bildet. Die beobachteten Flächen wurden auf einer nassen Feile und Schleifstein angeschliffen. Auf den Prismenflächen (vertikal eingestellt) waren die Drehwinkel 25° bis 27°.

Weinsäure. Auf den Prismenflächen (vertikal eingestellt) war der Drehwinkel = $31^1/_2$—33°. Das Prisma war das gewöhnlich vorkommende von 102° 52′.

Doppelt kohlensaures Kali. Wurde das Prisma von 138° so aufgelegt, dass die orthodiagonale Fläche vertikal und rechts zu liegen kam (die Endfläche ebenfalls rechts), so war die Drehung auf der von der orthodiagonalen Fläche links liegenden Prismenfläche 60° nach rechts und 30° nach links.

Im klinorhomboïdischen System konnte ich nur den *Disthen* genauer untersuchen. Auf den Prismenflächen, welchen die vollkommene Spaltung entspricht (die Prismenaxe der Turmalinaye parallel), war die Drehung 28 bis 30°, eben so an einem Zwillingskrystall durch diese Flächen. Auf den Flächen, welchen die weniger vollkommene Spaltung entspricht, war die Drehung 4—5°. Die beobachteten Krystalle waren von St. Gotthardt.

Aus diesen Messungen gelangt man über die Lage der Kreuzrichtungen oder jener Richtungen, in welchen Strahlen ihren ursprünglichen Polarisationszustand nicht verändern, zu folgenden Resultaten.

Im *optisch einaxigen* hexagonalen und quadratischen System stellt sich das Kreuz immer in der Richtung einer Ebene, in welcher die optische Axe liegt oder die Hauptaxe des Krystalls.

In den *optisch zweiaxigen* Systemen stellt sich das Kreuz nicht immer nach Ebenen, in welchen die optischen Axen liegen, es stellt sich auch nach andern, in welchen die gewöhnlich angenommenen optischen Axen nicht liegen. Es geht dieses aus dem Verhalten des Bittersalzes, des Zuckers u. a. hervor.

Im rhombischen System ist dabei zu unterscheiden:

1) Es fallen zwei der rechtwinklig sich schneidenden ystallographischen Hauptschnitte mit der Kreuzrichtung sammen. Durch jede Fläche, welche rechtwinklig auf rei solchen Hauptschnitten steht, erscheint das Kreuz rmal, wenn die Schnitte parallel und rechtwinklig zur rmalinaxe liegen. So bei den *basischen*, *makro-* und *chydiagonalen Flächen*. In diesem Falle sieht man parallel t *einer* und rechtwinklig auf die beiden andern Elastici-saxen, wie diese gewöhnlich angenommen werden.

2) Es fällt nur *ein* krystallographischer Hauptschnitt die Kreuzrichtung. Dieses geschieht, wenn man recht-nklig auf eine Fläche des *rhombischen Prisma's* oder eines *ma's* sieht (da beide für einander genommen werden nnen) und wenn dessen Axe parallel oder rechtwinklig r Turmalinaxe liegt. In diesem Fall sieht man in der chtung rechtwinklig auf *eine*, aber weder rechtwinklig ch parallel zu den andern Elasticitätsaxen.

3) der dritte Fall ist der, wo mit den Kreuzrichtungen *iner* der krystallographischen Hauptschnitte zusammen-llt, wie man auch die Flächen gegen die Turmalinaxe ehen möge, also keiner der Schnitte, in welchen nach er gewöhnlichen Annahme die Elasticitätsaxen und die ptischen Axen liegen. Dieser Fall tritt ein, wenn man echtwinklig durch die Flächen einer Pyramide sieht. Jede hombenpyramide, an welche Drehwinkel auf allen drei anten oder Seiten der Flächen vorkommen, hat vier olcher verschiedenen Richtungen und jede Fläche wird on ihnen durchschnitten. Sieht man aber, wie im Stau-oskop geschieht, rechtwinklig durch die Flächen, so ann man nur parallel mit einer dieser Richtungen sehen nd kann nur *ein* Kreuz erscheinen, weil die übrigen ichtungen schief gegen diese geneigt sind, wie aus der age der Pyramidenflächen gegen einander folgt. Wenn ich das Kreuz rechtwinklig gegen eine Kante stellt, chneiden nur zwei solche Kreuzrichtungen die Fläche, wo dann wieder eine rechtwinklig, die andere schief zu ieser geneigt ist.

Im klinorhombischen System zeigt sich die Kreuzlage

an der klinorhombischen Pyramide nur auf den Fläch
desjenigen Hauptschnitts normal, welcher durch die Kant
geht, die je zwei von gleichartigen Flächen gebildet w
den, wenn dieser Schnitt parallel oder rechtwinklig a
Turmalinaze steht. Ein Querschnitt durch diese Kanten i
ein Rhombus. Diese Flächen sind: die *orthodiagonale* Flä
die *Endfläche* und die entsprechenden *Hemidomen*.

Alle übrigen Kanten werden von zweierlei Fläch
gebildet und ein Querschnitt durch dieselbe ist ein Rho
boïd. Die Abstumpfungsflächen solcher Kanten hab
immer die Lage einer Diagonale des Rhomboïds, währe
der Hauptschnitt die Lage der zweiten Diagonale hat. I
diese niemals rechtwinklig auf einander stehen können, i
kann auch der Fall nicht vorkommen, dass man rech
winklig auf eine solche Fläche und dabei auch in d
Richtung eines Hauptschnittes sehen kann. Ein solch
Fall ist analog dem in 3. des rhombischen Systems.

Wenn man die klinorhombische Pyramide als ei
Combination eines rhombischen Prisma's und eines Kli
doma's betrachtet und ihr die Stellung wie in Fig. 12 ge
will, so ersieht man, dass die Prismenfläche *m* kein Ha
schnitt rechtwinklig schneidet, wie es im rhombisc
System der Fall ist, eben so wenig die Fläche *k* des
nodoma's im Gegensatze zum Doma des rhombischen
stems. Auch die klinodiagonale Fläche als Abstumpf
von *o* trifft kein Hauptschnitt in der Richtung *ab* ode
deren eine bei den Versuchen der Turmalinaxe par
gestellt wurden; wenn aber das Kreuz beim Drehen
scheint, indem dadurch ein Hauptschnitt, z. B. *ad*, in s
Richtung gelangt, so darf nicht unbeachtet bleiben,
dieses für den andern Hauptschnitt *bc* nicht geschieht

Für das klinorhombische Prisma oder Hendyoëder
stehen zwei Kreuzrichtungen, deren Ebenen sich sc
winklig schneiden, auch die ortho- und klinodiago
Ebene schneiden sie schief, daher man auf allen di
Flächen nur *ein* Kreuz sehen kann.

An den klinorhomboïdischen Pyramiden kann dem
rakt[illegible] Systems gemäss keine der vorkommenden Flä
vo[illegible] Hauptschnitt rechtwinklig getroffen werden.

le solche Fälle ist ersichtlich, dass die Kreuzrichtung
cht durch eine Ebene, in der die optischen Axen liegen,
er durch diese unmittelbar bestimmt wird, wie es in
n einaxigen Systemen geschieht, und die Beobachtungen
gen, dass Strahlen beim Durchgang durch zweiaxige
ystalle in mehr Richtungen ihren ursprünglichen Pola-
ationszustand erhalten, als man bisher angenommen hat.

Das *tesserale* System betreffend, so muss ich die An-
be im ersten Aufsatz über den *Boracit* berichtigen. Ich
tte damals unter mehreren kleinen Würfeln von Sege-
rg nur den beobachteten zur Untersuchung geeignet
den können. Ich erhielt seitdem durch die Gefälligkeit
s Hrn. Bruhs mehrere ähnliche Krystalle, unter welchen
ı 4 beobachten konnte.

Sie stellten das Kreuz sämmtlich *nach den Diagonalen*,
so wie bei einem Rhomboëder. An zweien dieser Krystalle
nnte ich zwei Flächen mit gleicher Erscheinung beob-
hten. Ich nahm nun wieder den zuerst gebrauchten
rystall vor, er verhielt sich aber, wie ich früher ange-
ben habe, und es kann also wohl nicht anders sein, als
ss dieser Krystall überhaupt kein Boracit, sondern ein
deres Mineral ist, welches vielleicht neben dem Boracit
ı Segeberg vorkommt. Es wäre dieses mit einem Löth-
hrversuch leicht zu entscheiden, der Krystall ist aber so
ein, dass er dabei zerstört würde, und so habe ich die
ıtersuchung vorläufig noch unterlassen. Um so kleine
rystalle im Stauroskop zu beobachten, klebt man ein
was mit Wachs gewichstes Papier über die Oeffnung der
ägerplatte und sticht dann ein Loch mit einer Steck-
del durch, welches mit dem aufgelegten Krystall gedeckt
rd. Die Beurtheilung der Stellung der Kanten kann
bei natürlich nicht weiter gehen, als in einem Fall, wie
r angeführte, wo es sich um Unterschiede wie zwischen
ite und Diagonale eines Quadrates handelt.

Ich untersuchte auch mehrere *Diamanten*. Die gewöhn-
hen Krystalle zeigten sich vollkommen einfach brechend,
en so mehrere geschliffene Steine; an einem oktaëdrisch
schliffenen mit abgestumpften Ecken erschien aber durch
ztere Flächen das Kreuz bei einer Drehung um 45°

etwas gebleicht. Der *Pyrop* verhielt sich ebenfalls einfach brechend, eben so der *Hauyn*.

Da die doppelte Brechung im Stauroskop so unzweideutig hervortritt, so kann man es ebenfalls gebrauchen, um gewisse Edelsteine unter sich zu unterscheiden, wenn sie nicht in der kegelförmigen Brillantform geschliffen sind, die sich zur Beobachtung nicht gut eignet. Ich klebte verschiedene Ringsteine von Sapphir, Rubin, Smaragd, Topas, Hyacinth, Chrysolith, Phenakit etc., gleichviel in welcher Lage, auf den Träger, und das Drehen und Bleichen des Kreuzes wurde bei allen deutlich erkannt, während Spinell und Almandin oder der als Hyacinth geltende sogenannte Kanelstein das Kreuz in keiner Lage veränderte. Man kann damit einen *Spinell* von einem *gebrannten Topas* sogleich unterscheiden, eben so einen Almandin von einem violettrothen Korund etc. Glasflüsse unterscheiden sich von der Mehrzahl der Edelsteine und vorzüglich von denen, welche sie in der Farbe am besten nachahmen, wie Topas, Chrysolith, Diopsid, Amethyst, Sapphir ebenfalls sogleich, indem sie als einfach brechend das Kreuz beim Drehen nicht verändern.

Wie die Glasflüsse verhalten sich gewisse vulkanische Gläser; ich untersuchte einen sogenannten Bouteillenstein aus Böhmen (die Platte 1''' dick), der strengflüssig war, und einen ähnlichen leichtflüssigen, angeblich vom Vesuv. Ein besonderes Verhalten zeigte der sibirische *Marekanit*. Es wurden aus einem rundlichen Geschiebe zwei Platten in gleicher Lage herausgeschnitten, jede 2''' dick. Sie waren vollkommen durchsichtig, von blassgrünlicher Farbe, aber mit einigen Streifen im Innern. Die eine Platte verschob die Ringe beim Drehen und zeigte das eigenthümliche Abbrechen derselben, welches man bei doppeltbrechenden Krystallen öfters bemerkt, das Kreuz trennte sich in hyperbolische Curven, deren Arme nach Aussen blassgraulich erschienen. Die andere Platte zeigte dagegen durchaus keine Veränderung des Kreuzes, wenn sie gedreht wurde. An dieser letzteren Platte sprang während des Reibens beim Poliren plötzlich die äussere abgeriebene Fläche des Geschiebes ringsum ab, an der drehenden Platte

war dieses nicht geschehen. Es dürfte wohl eine verschiedene Spannung der Theile in beiden Platten, wie bei gepressten und nicht gepressten Gläsern, die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens sein.

Andere amorphe Mineralien, wie *Opal*, ändern das Kreuz nicht. Ein klarer sogenannter Glasopal aus Ungarn von 2''' Dicke verhielt sich wie Glas. Dagegen zeigte der *Hyalith* ein besonderes Verhalten. Ich liess aus einem vollkommen wasserklaren Stück drei Platten in verschiedenen ichtungen ½ Linie dick schleifen. Sie zeigten blasse chmale Farbenringe um das Kreuz, welches aber nicht chwarz, sondern als ein schwacher, etwas farbiger Schatten rschien. Beim Drehen änderte sich das Bild nicht wesentlich, doch schien der Schatten des Kreuzes in gewissen agen noch etwas blässer zu werden. Die Platten verielten sich ziemlich gleich. Die Struktur des Hyalith ann nicht ganz dieselbe sein, wie bei reinen Gläsern, enn gemäss der vollkommenen Durchsichtigkeit hätte das Kreuz wie bei diesen vollkommen deutlich und schwarz erscheinen müssen. Ein Blättchen von stark durchscheinenlem *Chalcedon* polarisirte, das Kreuz erschien graulich und leichte sich beim Drehen des Blättchens.

Dichte und sehr feinkörnige Massen, wie von Serentin, Nephrit, Calcit, Gyps, Baryt etc. zeigen nur einen iellen Schein ohne Bild.

XXXV.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Hornblende des Norwegischen Zirkonsyenits.

Von

Th. Scheerer.

Die durch ihre dunkelschwarze Farbe, ihren lebhaften Glasglanz und ihre äusserst vollkommenen prismatischen

Spaltungsflächen ausgezeichnete Hornblende (spec. = 3,28 Breithaupt und Hausmann), welche ein(sentlichen Gemengtheil des bekannten Norwegische(konsyenits ausmacht, ist bisher noch nie der Gege einer zur öffentlichen Kenntniss gelangten chem Untersuchung gewesen. Vor Kurzem wurde diese meinem Laboratorium analysirt. Die dadurch gewoı Resultate will ich hier mittheilen.

Herr Capitain v. Kovanko fand die procenta sammensetzung dieses Amphibols, im Mittel von ! mit einander übereinstimmenden Analysen, wie folg

Kieselsäure	37,34
Thonerde	12,66
Eisenoxydul	18,24
Manganoxydul	0,75
Kalkerde	11,43
Magnesia	10,35
Natron	4,18
Kali	2,11
Wasser	1,85
	98,91

Herr Lieutenant v. Culibin erhielt bei einer fri Analyse 38,10 Kieselerde, 12,28 Thonerde, 18,85 oxydul, 11,37 Kalkerde, 1,85 Wasser; Magnesia uı kalien wurden dabei nicht bestimmt.

Da bei diesen Zerlegungen auf die verschiedene dationsstufen des Eisens nicht Rücksicht genommen dern der ganze Eisengehalt als Oxydul in Rechnuı bracht worden war, so unternahm Herr v. Puzyre eine besondere Bestimmung in dieser Hinsicht, ind eine gewogene Quantität des fein gepulverten Mi in einer Kohlensäure-Atmosphäre mit saurem pho sauren Natron zusammenschmolz, die geschmolzene mit Salzsäure und gleichzeitigem Zusatz von Chlc natrium — ebenfalls in einer Kohlensäure-Atmosph behandelte und die Menge des dadurch gefällten n schen Goldes bestimmte. Wird das Ergebniss dies stimmung auf die Analyse des Hrn. v. Kovanko be so stellt sich die Zusammensetzung unserer Horn folgendermassnn heraus:

		Sauerstoff.	
Kieselsäure	37,34	19,38	
Thonerde	12,66	5,91	8,98
Eisenoxyd	10,24	3,07	
Eisenoxydul	9,02	2,00	
Manganoxydul	0,75	0,17	
Kalkerde	11,43	3,27	11,02
Magnesia	10,35	4,14	
Natron	4,18	1,08	
Kali	2,11	0,36	
Wasser	1,85	1,64	
	99,93		

Eine Hornblende von so niedrigem Kieselsäuregehalt
t man bisher noch nicht kennen gelernt. Am nächsten
ehen derselben in solcher Beziehung zwei Hornblenden
om Aetna (von Zoccolaro und Mascali), in welcher Sar-
orius v. Waltershausen 39,75 und 40,91 p. C. Kiesel-
iure fand, deren chemische Zusammensetzung aber, trotz
rer Amphibolform, der eines Augites entspricht*).

Die *ältere Theorie* vermag aus dem unserer Hornblende
kommenden Sauerstoff-Verhältnisse

$$\dddot{\text{Si}} : \dddot{\text{R}} : \dot{\text{R}} : \dot{\text{H}} = 19,38 : 8,98 : 11,02 : 1,64$$

tsprechend einer Atomen-Proportion

$$\dddot{\text{Si}} : \dddot{\text{R}} : \dot{\text{R}} : \dot{\text{H}} = 6,48 : 3,00 : 11,03 : 1,64$$

rchaus keine Formel zu bilden, geschweige denn eine
die gewöhnliche Amphibolform $\dot{\text{R}}\dddot{\text{Si}} + \dot{\text{R}}_3\dddot{\text{Si}}_2$ erinnernde.

Nach der *Theorie des polymeren Isomorphismus* werden
Atome $\dddot{\text{Si}}$ durch 3 Atome $\dddot{\text{R}}$ vertreten. Ferner ersetzen
Atome $\dot{\text{H}}$ 1 Atom $\dot{\text{Mg}}$ oder $\dot{\text{R}}$, also sind $1,64\ \dot{\text{H}} = \frac{1}{3} \times$
64 $= 0,55\ \dot{\text{R}}$. Hiernach verändert sich die eben ange-
ihrte Atom-Proportion zu:

$$[\dddot{\text{Si}}] : (\dot{\text{R}}) = 6,48 + 2,00 : 11,03 + 0,55$$
$$= 8,48 : 11,58$$
$$\text{berechnet} = 8,48 : 11,31 \ (= 3 : 4)$$

Die Zusammensetzung unserer Hornblende entspricht
lso, im Sinne des polymeren Isomorphismus gedeutet,
enau der Atom-Proportion

*) S. v. Waltershausen, über die vulkanischen Gesteine von
ilien und Island, S. 112. — Der Paramorphismus u. s. w., S. 38.

$$[\dddot{Si}] : (\dot{R}) = 3 : 4$$

d. h. der *gewöhnlichen allgemeinen Amphibolformel*

$$(\dot{R})[\dddot{Si}] + (\dot{R})_3 [\dddot{Si}]_2$$

Die Hornblende des Norwegischen Zirkonsyenits ist also ein Amphibol, in welchem ein sehr bedeutender Theil der Kieselsäure polymer-isomorph durch Thonerde und Eisenoxyd vertreten wird. $\dddot{Al}$ und $\dddot{Fe}$ stehen hierbei genau in dem Atom-Verhältniss 2 : 1.

Mithin giebt uns dieser Amphibol ein neues Beispiel einer derartigen polymer-isomorphen Vertretung, wie wir solche — hinsichtlich eines Vertretens von $2\dddot{Si}$ durch $3\dddot{Al}$ — bereits bei anderen Hornblenden, Augiten*) u. s. w., und — hinsichtlich des Vertretens von $2\dddot{Si}$ durch $3\dddot{Fe}$ — neuerlich ganz besonders bei den *Epidoten* und *Vesuvianen***) auf das Unzweifelhafteste kennen gelernt haben.

Es hat sich ferner, durch den beträchtlichen Natrongehalt unserer Hornblende, die an gewissen äusseren Charakteren derselben gemachte Beobachtung Hausmann's***) bestätigt, dass dieselbe als eine Abart des *Arfvedsonit* zu betrachten sei.

Endlich ist die ungewöhnliche Kieselerdearmuth dieses Amphibols in Bezug auf die Constitution des Norwegischen Zirkonsyenits von Interesse. Bei Gelegenheit der Beschreibung des in diesem Gesteine auftretenden Spreusteins (Paramorphose von Natrolith nach Paläo-Natrolith) habe ich bereits die eigenthümliche *basische* Natur dieser Gebirgsart†) hervorgehoben, durch welche es motivirt wird, dass sich der Spreustein als ein aboriginer Gemeng-

---

*) Der Paramorphismus und seine Bedeutung in der Chemie, Mineralogie und Geologie, S. 38—41, 83—85, 91—95. In Bezug auf augitische und amphibolitische Hohofenschlacken, Wöhler und Liebig's Annalen, Bd. XCIV, S. 79.

**) Poggend. Ann. Bd. XCV, S. 497.

***) Bemerkungen über den Zirkonsyenit. Abhandl. d. Königlichen Gesellschaft d. Wissensch. zu Göttingen, Bd. V.

†) Poggend. Ann. Bd. LXXXIX, S. 26. Der Paramorphismus u. s. w. S. 30.

theil derselben ausbildete. Diese, schon durch die Abwesenheit aller freien Kieselerde (allen Quarzes) manifestirte basische Beschaffenheit des Zirkonsyenits wird in noch höherem Grade durch die chemische Constitution unserer Hornblende dargethan, und dadurch der *aboriginen Entstehung der Spreustein-Krystalle**) auch von dieser Seite her eine Stütze gegeben.

XXXVI.

Ueber die Dichtigkeit einiger Substanzen (Quarz, Korund, Metalle etc.) nach dem Schmelzen und schnellen Erkalten.

Von

Ch. Sainte Claire-Deville.

(Compt. rend. t. XL, (No. 14.) 1855. p. 769.)

Schon früher**) machte ich die Resultate einiger Versuche bekannt, welche feststellten, dass zwischen den Dichtigkeiten gewisser krystallisirten Mineralien und derjenigen glasartigen Körper, welche man durch Schmelzen und schnelles Erkalten dieser Mineralien erhält, eine beträchtliche Differenz stattfindet. Auf die ursprüngliche Dichtigkeit des krystallisirten Minerals bezogen, gab ich die Differenz wie folgt an:

bei einem Labrador	0,06
„ „ Orthoklas	0,08
„ Hornblende (Amphibol)	0,12
„ Augit (Pyroxen)	0,14
„ Eisenepidot (Peridot)	0,16

Man kann daraus schliessen, dass bei diesen Substanzen im Augenblicke der Krystallisation eine sehr be-

---

*) Poggend. Ann. loc. cit. und Bd. XCIII, S. 95.

**) Dies. Journ. Bd. XXXVI, p. 295.

trächtliche Verdichtung der Materie und ein Maximum der Dichtigkeit eintritt.

Alle diese Mineralien sind Silikate; es lag nahe, zu untersuchen, ob sich dasselbe auch an krystallisirter Kieselsäure oder an Quarz beobachten lasse.

Ich habe mich davon überzeugt mit Hülfe der einfachen und sinnreichen Apparate H. Gaudin's, mit welchen derselbe eine sehr hohe Temperatur erzielt. Mit grösster Leichtigkeit verschaffte ich mir dadurch zu Tropfen geschmolzenen Quarz.

Ich bestimmte zuerst mit Sorgfalt die Dichtigkeit des Quarzes*) und habe dabei folgende Zahlen erhalten:

1) Schöner, vollkommen farbloser und durchsichtiger Quarzkrystall	2,663
2) Quarz aus einem Granite von mittlerem Korn, leicht rauchfarben	2,642
3) Quarz aus einem bloss aus Quarz und Orthoklas bestehenden Porphyr	2,668
4) Quarz, unregelmässig mit Labrador zerstreut in einem Felsen von Guadeloupe und dem Anschein nach durch Concretion gebildet (Mittel aus 4 Versuchen)	2,653
Mittel	2,656

Verschiedene Fragmente von No. 1., geschmolzen und plötzlich abgekühlt, zeigten folgende spec. Gew.

Kleine, abgerundete Massen, manche davon etwas blasig	2,222
Ausgezogene, längliche Fragmente, weniger blasig	2,209
Dasselbe Glas in sehr kleinen Bruchstücken	2,221
„ „ als feines und homogenes Pulver	2,228
Mittel	2,220

*) Die hier angegebenen Dichtigkeiten sind meistentheils mit Pulver von gleichmässigem Korn bestimmt, das mittelst zweier Siebe erhalten worden war, indem man eben sowohl das entfernte, was durch das feinere ging, als das, was auf den Maschen des gröberen zurückblieb. Alle Zahlen sind auf das Maximum der Dichtigkeit des Wassers bezogen.

Man sieht daraus, dass die kleinen Luftblasen im
ase dieses Quarzes nicht von wahrnehmbarem Einfluss
f die Dichtigkeit desselben sind. Diese Dichtigkeit, auf
e des ursprünglichen Krystalls (auf 2,663) bezogen, er-
ebt eine Verminderung von 0,17.

Von allen in grössern Quantitäten in Felsen vulka-
ischen Ursprungs eingesprengten Mineralien scheint mithin
r Quarz dasjenige zu sein, welches im höchsten Grade
e merkwürdige Eigenschaft besitzt, während des Erkal-
ns eine gewisse Menge Wärme zu binden, welche nach
m Festwerden die Moleküle in einer anormalen Distanz
lt. —

Der Schwefel ist wie bekannt einer der Körper, wel-
er am leichtesten die Erscheinungen der Ueberschmelzung
erfusion) zeigt. Die von mir darüber mitgetheilten Ver-
che*) haben ergeben, dass zwischen der Dichtigkeit des
eichen Schwefels, unmittelbar nach seiner Darstellung,
d der des oktaëdrischen, natürlichen Schwefels eine
ifferenz von nur 0,07 des Letztern stattfindet. Diese Zahl
t aber augenscheinlich ein Minimum, denn es geht das
ortschreiten der Umbildung des weichen oder glasartigen
hwefels in den ersten Augenblicken mit einer ausseror-
entlichen Schnelligkeit vor sich.

Die Metalle und ihre Verbindungen (ausser den Sili-
ten) scheinen im Gegentheil kaum ein Bestreben zu
ben, diesen eigenthümlichen, anormalen Zustand anzu-
hmen. Der Uebergang in den krystallinischen Zustand
t beinahe auch bei der plötzlichen Abkühlung ein un-
ittelbarer zu nennen.

Das krystallisirte und das schnell abgekühlte Wismuth
ben mir die resp. Zahlen 9,935 und 9,677; sehr langsam
kaltetes und in Wasser gegossenes Zinn 7,373 und 7,239.

Es ergiebt sich daraus für die Dichtigkeit dieser zwei
etalle in den zwei Zuständen eine Differenz von 0,02
egen das Maximum ihrer Dichtigkeit.

Bei Blei ist dies Verhalten noch weniger entschieden,
enn ich fand zwischen in Wasser gegossenem Blei und

*) *Compt. rend. t. XXV, p. 857.*

kleinen unvollkommen ausgebildeten Krystallen aus Höhlungen langsam erstarrten Bleis eine Differenz von ungefähr $^1/_{100}$, *aber in umgekehrter Richtung,* **11,363** und **11,254***)

Kochsalz in sehr schönen ungefärbten Krystallen gab**) **2,195**

Dasselbe geschmolzen und schnell erkaltet, war augenscheinlich in einem krystallinischen Zustand und gab fast dieselbe Zahl, nämlich **2,204**

Alle diese Körper haben entgegengesetzt dem Schwefel, Quarz oder den Silicaten nur ein sehr schwaches oder selbst kein Bestreben, auch nur für den Augenblick einen glasartigen Zustand anzunehmen.

Man könnte sich fragen, in welche der 2 Kategorieen die Thonerde gehöre. Natürlicher Korund in kleinen, ungefärbten Krystallen hatte 4,022 spec. Gew. Dieselben vor Gaudin's Gasgebläse geschmolzen, ergaben eine unmerkliche Differenz, sie hatten nämlich jetzt das specifische Gewicht 3,992.

Es giebt also der Korund, eben so wie Quarz ein Glas. Diese physikalische Eigenschaft der Thonerde, so wie alle ihre chemischen Eigenschaften, schliessen das Aluminium der Classe der Metalle an.

---

*) Zum Vergleich machte ich einen Versuch mit Blei, welches auf elektrochemischem Wege dargestellt worden, dann mit demselben Blei, nachdem es geschmolzen und gegossen worden war. Ich erhielt die Zahlen 11,542 und 11,225, mithin eine Differenz von 0,027, ganz wie bei Zinn und Wismuth. Aber die Schnelligkeit, mit welcher sich dies fein zertheilte Blei an der Luft oxydirt, ist so gross, dass man es in schwefelsaures Salz verwandeln muss, um das Gewicht der angewandten Menge zu finden. Wenn diese Schwierigkeit nicht die angegebene Zahl etwas unsicher macht, so könnte man sie vielleicht als den Ausdruck der Dichte des vollkommen krystallisirten Bleis betrachten.

**) In Terpentinöl, dessen Dichtigkeit zuvor bestimmt worden war.

XXXVII.

Beitrag zur Kenntniss fluorescirender Körper.

Die erste genauere Notiz über die bemerkenswerthe, nit dem Namen Fluorescenz belegte Eigenschaft mancher Körper erhielten wir bekanntlich durch Stokes. Er fand ie unter andern an dem sogenannten sauren schwefeluren Chinin und am Uranglas in ausgezeichnetem Maasse. euerdings fand sie nach einer Mittheilung Poggendorff's öttger am Platincyankalium, KCy + PtCy, an welchem ich ich sie vor jener Bekanntmachung Poggendorff's merkt hatte. Die Beobachtung der Fluorescenz am Uranas veranlasste mich zu einigen Versuchen mit Uranydsalzen, in der Hoffnung, aus dieser Eigenschaft, wenn e nur gewissen Verbindungen zukäme, vielleicht einige ichtige Schlüsse für chemische Zusammensetzung und igenschaften zu gewinnen. Obwohl nun diese Hoffnung irs Erste noch nicht sich verwirklicht hat, so theile ich och meine Beobachtungen, als Beitrag zu Material auf inem neuen Gebiet, mit.

Die Versuche stellte ich bei Herrn Prof. Moser an, ler mir seinen vortrefflichen Apparat zur Verfügung stellte. Mittelst eines Heliostats wurde der Strahl auf ein mit iner Linse versehenes Prisma geworfen und von dem Spectrum der Theil vom Roth bis zum Violett abgeblendet, o dass die auf Fluorescenz zu untersuchenden Stoffe nur n dem violetten und in dem sogenannten unsichtbaren Spectrumtheil gehalten wurden. Alle wirksamen Körper ämlich, welche hinter dem Violett den fluorescirenden Schein zeigten, löschten auch das Violett aus und zeigten tatt dessen ein gelblich- oder bläulich-grünes Licht von rösserer oder geringerer Intensität. Diese Veränderung m Violett ist stets ein Zeichen für die Fluorescenz; in len übrigen Theilen des Spectrums zeigen solche Körper ie betreffende Spectralfarbe. Es wurde die grössere oder

geringere Ausdehnung des fluorescirenden Spectralth
immer verglichen mit einem auf Papier gestrichenen sch
felsauren Chinin, welches auf einer Glastafel aufgesp
ist. Von den in fester Substanz fluorescirenden Kör
wurden auch einige in Lösung auf Papier gestrichen.
diesen fanden wir das in hinreichend dicker Lage au
strichene Kalium-Platincyanür an Intensität, Ausdeh
und Deutlichkeit in Entwerfung der grossen Anzahl Fr
hofer'scher Linien eben so gut als das schwefels
Chinin. Das unter den Uransalzen sehr stark fluorescir
essigsaure Uranoxyd-Natron zeigte erst Fluorescenz, v
es in sehr concentrirter Lösung viele Male aufgestri
war. Dasselbe Salz lässt auch nicht in der Lösung
polisation (das bläuliche Schillern) bemerken, welches
schwefelsaure Chininlösung zeigt, und die Lösung
Kalium-Platincyanürs, dessen Krystalle blau schillern,
rieth diese Eigenschaft selbst bei sehr grosser Verdünn
noch nicht.

Unter den Uransalzen sind es hauptsächlich die
mir früher (s. dies. Journ. XLIII, p. 321) untersuchten,
ein ungewöhnliches Verhalten in Bezug auf ihre S
gungscapacität zeigten, welche ich auf Fluorescenz pr
und ich habe ihr Verhalten in nachstehender Tabelle
sammengestellt:

Zusammensetzung der Verbindung.	Verhalten im Violett.	Verhalten hinter d. Vi
$\dddot{U}\overset{\cdot\cdot}{\dddot{P}}+5\dot{H}$ }	stark gelbgrün.	fluoresc. g gelb.
$\dddot{U}\overset{\cdot\cdot}{\dddot{As}}+5\dot{H}$ }		
$(\dddot{U}_2+\dot{H})\overset{\cdot\cdot}{\dddot{P}}+8\dot{H}$	bläulich-grün.	fluoresc. g gelb.
$(\dddot{U}_2+\dot{H})\overset{\cdot\cdot}{\dddot{P}}+6\dot{H}$	sehr schwach grüngelb.	schwach g grün.
$(\dddot{U}_2+\dot{H})\overset{\cdot\cdot}{\dddot{P}}+3\dot{H}$	zeigt gar nichts.	
$(\dddot{U}_2+\dot{H})\overset{\cdot\cdot}{\dddot{P}}$	stark gelbgrün.	schwach g gelb.

Zusammensetzung der Verbindung.	Verhalten im Violett.	Verhalten hinter d. Violett
$\dot{?}_2+\dot{H})\dddot{As}+8\dot{H}$ $\dot{?}_2+\dot{H})\dddot{As}+6\dot{H}$	nichts.	schwach grüngelb.
$?a+\ddot{U}_2)\dddot{P}+8\dot{H}$ künstlich Dasselbe, Kalkuranit	stark meergrün.	stark gelbgrün.
$?u+\ddot{U}_2)\dddot{P}+8\dot{H}$ künstlich $?u+\ddot{U}_2)\dddot{P}+8\dot{H}$ Chalkolith	zeigen gar nichts.	
$?u+\ddot{U}_2)\dddot{As}+8\dot{H}$	gar nichts.	
$?\bar{A}+2\ddot{U}\bar{A}+2\dot{H}$	nichts.	schwach gelbgrün.
$?a\bar{A}+2\ddot{U}\bar{A}$	bläulich-grün.	stark gelbgrün.
$?\dddot{P}+\ddot{U}_3\dddot{P}$ $?_2\dddot{P}+\dot{Na}\ddot{U}+3\dot{H}$ $?a+\ddot{U}_2)\dddot{As}+5\dot{H}$	zeigen gar nichts.	
$?\dddot{N}+6\dot{H}$	stark gelbgrün.	stark grüngelb.
$\dot{N}H_4\ddot{C}+\ddot{U}\ddot{C}$ $?, \dot{U}, \dot{U}\ddot{U}$	zeigen gar nichts.	

Eben so wenig zeigten die Lösungen des $2\dot{N}H_4\ddot{C}+$ $?\ddot{C}$, des schwefelsauren Uranoxyds und das Letztere in ?ster Gestalt Fluorescenz. W.

XXXVIII.

Ueber eine Verbindung von Schwefelwismuth mit Chlorwismuth.

Von den wenigen Verbindungen der Chlormetalle mit ?hwefelmetallen, die wir bis jetzt kennen, hat R. Schneid re

(Poggend. Annalen. XCIII, pag. 464) eine neue, nämlich des Wismuths, gefunden. Man erhält dieselbe auf mehrfache Art:

1. Es wird ein inniges Gemisch von 8—10 Th. Ammonium-Wismuthchlorid ($2NH_4Cl + BiCl_3$) und 1 Th. Schwefel in einem Kolben so lange erhitzt, bis die Masse intensiv dunkelbraun geworden ist. Dazu gehört ziemlich lange Zeit. Das Schmelzprodukt wird mit salzsäurehaltigem Wasser vom überschüssigen Chlorwismuth befreit und hinterlässt die neue Verbindung krystallinisch.

2. Man leitet über dasselbe Chlorwismuth-Ammonium bei 250—300° einen Strom Schwefelwasserstoffgas, indem die Oberfläche des Salzes häufig erneuert wird. Die Masse schmilzt nicht, es entweichen salzsaure Dämpfe und wenn die Masse dunkelbraun geworden, steigert man die Temperatur bis zum Schmelzen. Das Produkt wird wie vorher behandelt.

3. Man trägt in geschmolzenes Ammonium-Wismuthchlorid pulverisirtes Dreifach-Schwefelwismuth ein bis zu demselben vorher angeführten Merkmal und behandelt auch das erhaltene Produkt auf dieselbe Art. Diese Methode ist die bequemste und auch die am reichlichsten lohnende.

Die Verbindung, welche auf eine der drei angeführten Methoden erhalten wird, ist stets dieselbe. Sie bildet kleine lebhaft glänzende Krystallnadeln von dunkelbleigrauer Farbe, zerrieben ein ziegelrothes bis dunkelkirschrothes Pulver, unter dem Mikroskop mit rubinrother Farbe durchscheinend. Im Kohlensäurestrom erhitzt, giebt sie alles Chlorwismuth ab, im Wasserstoffstrom anfangs Chlorwismuth, dann salzsaures Gas und Schwefelwasserstoffgas, im Rückstand bleibt Wismuth, das noch Chlor und Schwefel enthält. In Wasser und verdünnten Säuren ist die Verbindung unveränderlich, von concentrirter Chlorwasserstoffsäure wird sie zersetzt, eben so von Salpetersäure. Kalilauge färbt sich damit schon in der Kälte schwarz und

tzieht in der Wärme fast völlig alles Chlor, ein Wisithoxysulfuret hinterlassend.

Die Analyse der Verbindung wurde durch Erhitzen rselben mit 2 Th. Salpeter und 1 Th. kohlens. Natron, handeln der geschmolzenen Masse mit Wasser und llen des Filtrats mit Silberlösung und Barytlösung bewerkstelligt.

Die Resultate waren:

					Berechnet.
Wismuth	75,69	75,29	75,43	75,63	75,37
Chlor	12,65	12,13	13,03	13,01	13,04
Schwefel	11,66	11,54	10,73	11,85	11,59

tsprechend der Formel:

$$BiCl_3 + 2BiS_3.$$

Man erhält diese Verbindung gleichfalls, wenn in hmelzendes Ammonium-Wismuthchlorid Dreifach-Schwefelantimon eingetragen wird. Das Antimon verflüchtigt h als Chlorid und giebt seinen Schwefel an Wismuth ab.

XXXIX.

eber Selenwismuth und dessen Verbindung mit Chlorwismuth.

Eine Verbindung von Selen mit Wismuth in bestimmn Aequivalenten konnte R. Schneider (Poggend. Ann. CIV, p. 628) nur erhalten, indem er 1 Aeq. Wismuth mit Aeq. Selen zusammenschmolz und das Produkt unter neuertem Zusatz von Selen bei möglichstem Abschluss r Luft umschmolz. Die Verbindung, auf diese Art erlten, hatte lebhaften, lichtstahlgrauen Glanz, blättrig ystallinisches Gefüge, Härte des Bleiglanzes und 6,82 ec. Gewicht. Sie war leicht zerreiblich, wurde selbst von chender concentrirter Salzsäure fast gar nicht ange-

griffen, dagegen von Salpetersäure und Königsw
völlig zersetzt und bestand aus $BiSe_3$ (Bi = 1300,
495,28), in 100 Th. aus 63,63 Th. Wismuth und 36,3
Selen. Das Selenwismuth scheint wie das Schwefe
muth in allen Verhältnissen zusammenzuschmelzen
da sein Schmelzpunkt sehr hoch liegt, so verliert es
Schmelzen in offenen Gefässen etwas Selen, ohne
der Rückstand auf frischer Bruchfläche ein anderes
sehen als das einer gleichartigen chemischen Verbin
hätte.

Trägt man die Verbindung $BiSe_3$ in schmelz
Chlorwismuth, so löst sie sich darin mit rothbr
Farbe und man erhält beim Behandeln der erkal
Masse mit verdünnter Salzsäure ein Haufwerk du
stahlgrauer, lebhaft glänzender Krystallnadeln, Bi
$2BiSe_3$, die der schwefelbasischen Verbindung (sieh
vorhergehende Abhandlung) ähnlich sind, aber von
chender concentrirter Salzsäure kaum angegriffen we
Siedende Kalilauge zersetzt sie und nach längerer
auch kochende Lösung von kohlensaurem Kali.
trockner Destillation zerlegen sie sich in Chlorwis
und Selenwismuth.

Sie bestehen in 100 Th. aus:

		Gefunden.
Wismuth	64,35	64,254
Chlor	11,11	
Selen	24,54	
oder Chlorwismuth	32,58	32,04
Selenwismuth	67,42	67,96

XL.

Zur Geschichte der organischen Metallverbindungen.

Von

C. Löwig.

Im LXV. Band, S. 50 dieses Journals findet sich von rn. Frankland eine Entgegnung auf meine Notiz (ibid. E, S. 348): „Zur Geschichte der organischen Metallverndungen“. Ich könnte einfach den Leser, der sich für ese Streitigkeit interessiren sollte, ersuchen, meine Notiz it der Erwiederung des Hrn. Frankland zu vergleichen, nd seinem Urtheile überlassen, in wie weit und in welcher Weise Herr F. die Punkte, die ich gegen ihn vorgebracht, eantwortet hat. Eine Stelle jedoch in seiner Erwiederung öthigt mich, noch einmal, aber auch zum Letztenmal, en Gegenstand zu berühren. Diese Stelle lautet: „Obgleich es unter den Chemikern nicht üblich ist, genau den Weg der Untersuchung einzuschlagen, welchen ein Anderer so eben betreten hat, wenn es nicht geschieht, um die Genauigkeit der Versuche oder die daraus gezogenen chlüsse zu prüfen, so bin ich doch weit davon entfernt ewesen, mich über Hrn. Löwig zu beklagen, freute mich ielmehr zu sehen, dass das neue Feld der Untersuchung ussicht auf eine schnellere Ernte gab, als wenn ich allein ich damit beschäftigte.“

Trotz aller Sophistik ist es Herrn F. nicht gelungen, n seiner Erwiederung die Thatsache zum Verschwinden u bringen, dass ich bereits im Jahre 1844 Bromäthyl auf ntimonkalium habe einwirken lassen und dadurch eine üssige Verbindung erhielt, welche an der Luft stark auchte. Was ich alles gedacht haben mag, als ich diesen Versuch anstellte, darüber bin ich weder dem Herrn F. noch irgend Jemandem Rechenschaft zu geben schuldig. Aber kaum möchte ein Chemiker zu finden sein, der daran zweifelt, dass der Versuch nicht in der Absicht, eine Ver-

[illegible] Aethyl zu erhalten, angestellt [illegible] denselben zu Grunde gelegen [illegible] Verbindung durch einfache Sub- [illegible] Untersuchung F.'s über die [illegible] ich im Frühjahr 1849 von [illegible] welcher von Marburg als Pro- [illegible] und Physiologie nach Zürich berufen [illegible] Abhandlung. Dieselbe er- [illegible] der Annalen der Chemie und [illegible] desselben Jahre mit dem Anhange über [illegible] Dieses Heft kam in Zürich [illegible] schon im November 1849 [illegible] der naturforschenden Gesell- [illegible] Abhandlung über das Stibäthyl, [illegible] dieser Körper vollständig beschrieben, [illegible] Zusammensetzung und seine Verbin- [illegible] vorgelesen wurde die Abhand- [illegible] welches das Augustheft der Annalen [illegible] Wer die Abhandlung liest, [illegible] dass die Untersu- [illegible] wenigen Tagen war. Ich würde [illegible] nicht Herr F. auf seine Notiz [illegible] in Betreff unseres [illegible] Im Jahre 1849 wurde [illegible] Weise dargestellt, wie [illegible] von Antimonkalium. In [illegible] derselbe, dass, als er Zink [illegible] auf Jodmethyl bei er- [illegible] um das Methyl zu iso- [illegible] erhalten wurde, welcher [illegible] trocknem Wasserstoffe [illegible] welche sich an der Luft [illegible] von Zinkoxyd verbrannte, [illegible] Verhalten, dass diese Flüssigkeit [illegible] und Methyl sein könnte. Weiter [illegible] Zinkmethyl i. J. 1849 Nichts [illegible] Analyse noch irgend eine Verbin- [illegible] ihm mitgetheilt worden. Das [illegible] daher die erste der organischen

letallverbindungen, deren Zusammensetzung bekannt, eren Eigenschaften und Verbindungen ermittelt worden. ei sämmtlichen Untersuchungen, welche von mir und einen Schülern in dieser Richtung vorgenommen worden, urde stets die gleiche Methode in Anwendung gebracht, e Methode nämlich, die Metalle, welche wir in die organschen Verbindungen überzuführen beabsichtigten, vorher it Kalium oder Natrium zu legiren, und auf diese Legiungen die organischen Jodverbindungen einwirken zu ssen; statt der Jodverbindungen können eben so gut die römverbindungen angewandt werden; ja sie haben sogar manchen Beziehung noch Vorzüge, weil sie flüchtiger nd und der Ueberschuss leichter entfernt werden kann. och nie würde von uns das Metall allein in einer zugehmolzenen Glasröhre der Einwirkung des Jodäthyls oder ner analogen Verbindung ausgesetzt. Aber grade meiner lethode muss es zugeschrieben werden, dass die Unteruchungen rasch auf einander folgten, weil nur nach ihr as Material in der Quantität zu beschaffen, welche zu mfassenden Untersuchungen unumgänglich nöthig ist und welche wahrlich mehr Zeit und Mühe in Anspruch nehmen, als die Darstellung des ersten Materiales, nämlich der Metallradikale.

Hätte ich im Jahre 1849 den Chemikern Nichts weiter mittheilen wollen, als dass sich das Stibäthyl an der Luft entzünde und mit einem Rauche von antimoniger Säure verbrenne, so hätte dies und noch viel mehr schon im Juni desselben Jahres geschehen können. Wenn sich Herr F. von der Richtigkeit dieser Angabe überzeugen will, so möge er nur in Zürich Erkundigungen einziehen lassen, was ihm nicht schwer fallen kann, da er sehr nahe freundchaftliche Beziehungen daselbst hat. Ich von meiner eite würde dies sehr wünschen, weil ich dann die Erartung hegen könnte, Herr F. würde von dem Irrthum, ls wäre ich durch seine Notiz über organische Metallverindungen veranlasst worden, das Stibäthyl zu untersuchen, urückkommen. Dass ich aber nach dieser Sachlage keine leigung habe, mich bei Herrn F. schönstens zu bedanken, lass er sich nicht über mich beklagt, im Gegentheil sich

gefreut habe, dass ich schon im Jahre 1844 Bromäthyl auf Antimonkalium habe einwirken lassen, dass nach meiner Methode eine Reihe organischer Metallverbindungen entdeckt worden sind, dass ich mir im Jahre 1849 erlaubt habe, in Verbindung mit Schweizer das Stibäthyl einer genauen Untersuchung zu unterwerfen, während man von seinem vermutheten Zinkmethyl und Zinkäthyl weiter nichts wusste, als dass es an der Luft verbrenne, wird vielleicht auch Herr F. ganz natürlich finden.

Obschon nun im Jahre 1850 die zweite noch ausführlichere Arbeit über das Stibäthyl erschienen, im Jahre 1851 Landold, Breed und Cramer ihre Untersuchungen über das Stibmethyl, Stibmethylium, Wismuthäthyl und Stibamyl publicirten, während Herr F. vom August 1849 bis zum Juli 1852, also volle 3 Jahre, gar Nichts über organische Metallverbindungen bekannt gemacht hat, und von ihm, ich wiederhole es, überhaupt nur angegeben war, dass bei der Isolirung des Aethyls und Methyls durch Einwirkung von Zink auf Jodäthyl und Jodmethyl auch nebenbei eine Flüssigkeit erhalten werde, welche sich an der Luft entzünde, ja nicht einmal eine Analyse dieser Substanz vorlag, ignorirt Herr F. in einer Abhandlung, welche im Jahre 1852 vor der *Royal Society* vorgelesen wurde, sämmtliche Arbeiten, welche in dem chemischen Laboratorium in Zürich ausgeführt und schon seit Jahren publicirt waren. Ja er geht noch weiter und behauptet: „*In der neuesten Zeit* (also kurz vor Juni 1852) haben Löwig und Schweizer auch auf diesem Felde zu arbeiten begonnen, indem sie Stibäthyl durch Einwirkung von Jod auf Antimonkalium darstellten und haben es *wahrscheinlich* gemacht, dass auch Verbindungen existiren, welche *Methyl* und *Amyl* an der Stelle des Aethyls und *Wismuth* an der des Antimons enthalten“ und indem ich nun diese offenbaren Unwahrheiten, gewiss in der mildesten Form, in meiner Notiz: „Zur Geschichte der organischen Metallverbindungen“ zurückgewiesen, behauptet Herr F., ich hätte *einen directen Angriff auf seine chemische Ehre* gerichtet. Ich gestehe, dass mir von einer chemischen Ehre als besondere Species nichts bekannt ist, ich kenne nur eine Ehre im Allgemeinen, ich

ll es jedoch dem Herrn F. überlassen, einer historischen ırstellung, wie er sie in unserer Angelegenheit gegeben, n gebührenden Namen zu ertheilen. Aber die chemihe Ehre des Herrn F. kommt noch in einem andern nkte mit mir in Conflict. Herr F. hat nämlich Verıthungen, welche er im August 1849 geäussert, im Juli 52 zu positiven Thatsachen gestempelt, was allerdings n seiner Seite geschehen musste, um die Beobachtung, ss bei der Einwirkung des Zinks auf Jodäthyl auch benbei eine Flüssigkeit erhalten würde, welche sich an r Luft entzünde, in das gehörige Licht stellen zu können.

In der Notiz, welche Herr F. im August 1849 publite, erwähnt er dieses Factums am Schluss derselben in lgender Weise: „Diese Thatsachen machen es *wahrscheinh*, dass bei der Zersetzung von Jodäthyl durch Arsen und nn, diese Metalle sich mit dem Aethyl zu neuen, kakodylmlichen Radikalen vereinigen. Ferner: die Existenz von asserstoffverbindungen des Arsens, Antimons und Telrs, so wie die Substitution von Aethyl und Methyl für asserstoff zeigen deutlich die auffallende Aehnlichkeit r Functionen dieser Radikale und des Wasserstoffs, so ss in Verbindung mit obigen Thatsachen wir *die Erwarng hegen dürfen*, dass die meisten, wenn nicht alle, der erbindungen: $AsMe_2$, $AsMe_3$, $AsAe_2$, $AsAe_3$, $SbMe_3$, $SbAe_3$ s. w. darstellbar sind." Und nun vergleiche man, wie ch Herr F. im Juli 1852 in der Abhandlung, welche er r der *Royal Society* gelesen, in welcher er sich auf seine tiz von 1849 bezieht, sich über seine damals gehegten rmuthungen und Erwartungen ausspricht. „Vor länger s 3 Jahren beschrieb ich einige vorläufige Versuche, lche die Existenz gewisser organischer Verbindungen *rthaten*, die dem Kakodyl im hohen Grade analog und e dieser Körper aus einem Metall — in einigen Fällen ch Phosphor — in Verbindung mit den Atomgruppen H_3, C_4H_5, C_6H_7 u. s. w. bestehen, und in vielen Beziengen bemerkenswerth grosse Affinität zeigen. Ich *stellte re Zusammensetzung fest* und untersuchte für zwei von esen Körpern, die ich vorläufig Zinkmethyl und Zinkhyl bezeichnete, einige ihrer Reactionen. Ausserdem

In welchem Laboratorium sind die entsprechenden Amylverbindungen aufgefundon worden? Ist Herr F. oder ist Landolt der Entdecker der Arsenäthyle? Ist in England Nichts bekannt von den Untersuchungen Dünnhaupt's? Muss man dem Herrn F. besonders bemerken, dass es bis jetzt nicht üblich unter den Chemikern war, Vermuthungen und Erwartungen als Entdeckungen und offenbare Thatsachen auszugeben? Es ist überhaupt im Interesse der Wissenschaft zu wünschen, dass dieselbe nicht durch Vermuthungen, sondern durch Thatsachen bereichert wird und Jeder seine Vermuthungen für sich behalten möge.

Wenn ich die Vermuthung ausspreche: es ist im hohen Grade wahrscheinlich, dass sich die Stannäthyle Sn_2Ae_3, Sn_4Ae_5, welche in ihren chemischen Verhältnissen sich ganz wie Elemente oder wie Aethyl verhalten, auch mit Antimon, Arsen, Phosphor vereinigen und Radikale bilden, entsprechend den Formeln: $As(Sn_2Ae_3)_2$, $As(Sn_2Ae_3)_3$, $Sb(Sn_4Ae_5)_3$, $Ph(Sn_4Ae_5)_3$ u. s. w., und es wäre dem Hrn. F. schon früher gelungen, einen dieser Körper darzustellen, durch eine mühsame Untersuchung seine Eigenschaften, seine Zusammensetzung und Verbindungen zu ermitteln, wie würde Herr F. und das ganze chemische Publikum über mich urtheilen, wenn ich nach 3 Jahren mit der Behauptung zum Vorschein käme: alle diese Verbindungen seien schon vor so und so viel Jahren von mir *entdeckt* worden, ich hätte schon damals ihre wesentlichsten Charaktere *beschrieben*, ihre *Zusammensetzung festgestellt* etc. und nun fortfahren würde: In neuester Zeit hat sich auch Herr F. auf dieses Feld der Untersuchung begeben und eine noch von den vorhandenen Lücken in der aufgestellten Reihe ausgefüllt? Und wie würde Herr F. über mich urtheilen, wenn er noch ausserdem auch eine analoge Verbindung des Wismuths dargestellt und untersucht hätte, und ich mich nicht scheute, zu behaupten, dass er ihre Existenz nur *wahrscheinlich* gemacht habe? Ich will auch die Antwort auf diese Fragen dem Herrn F. überlassen. Ich habe schon oben erklärt, dass ich kein Wort

mehr in dieser Angelegenheit verlieren werde. Die Thatsachen liegen vor, und nur diese entscheiden.

Breslau, den 4. Juli 1855.

XLI.

Hämatinsalpetersäure, identisch mit Pikraminsäure.

Von

E. Pugh,

aus Philadelphia.

Bei Gelegenheit seiner Untersuchung über die Zusammensetzung der Pikrinsäure entdeckte Wöhler*) eine neue Säure und beschrieb einige ihrer Eigenschaften. Berzelius**) gab derselben den Namen Hämatinsalpetersäure.

Sie wurde durch Reaction des schwefelsauren Eisenoxyduls auf eine wässrige Lösung von Pikrinsäure, die mit Kalk- oder Barytwasser bis zur alkalischen Reaction versetzt war, gewonnen. Die neue Säure war in dem davon erhaltenen Filtrat mit der alkalischen Erde verbunden, sie wurde mit essigsaurem Bleioxyd gefällt und das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Durch Abfiltriren des Schwefelbleis erhielt man eine tief blutrothe Lösung, welche beim Abdampfen bis zu einer gewissen Concentration eine braune Substanz in krystallinischen Körnern absetzte. Diese waren also die durch das Eisenoxydul reducirte Pikrinsäure.

Die Eigenschaften dieser neuen Säure, wie sie Wöhler angab, sind grossentheils identisch mit denen der Pikraminsäure, wie sie deren Entdecker A. Girard***) beschreibt.

---

*) Pogg. Ann. Bd. XIII, p. 488.

**) Berzelius Lehrb. d. Chemie. 5. Aufl. Bd. IV. p. 675.

***) Dies. Journ. LIX, p. 142.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Erdmann unternahm ich eine Untersuchung über die Eigenschaften der Hämatinsalpetersäure und erhielt dabei folgende Resultate.

Um die Säure zu erhalten, wurde 1 Th. Pikrinsäure mit 7 Th. schwefelsaurem Eisenoxydul und so viel Wasser gemischt, dass beim Erwärmen das Ganze sich löste, und die erhaltene Lösung bei gelinder Wärme in einer Digerirflasche unter beständigem Schütteln während einer Stunde erhitzt.

Sie wurde grünlich gelb; unter Kochen wurde eine heisse, concentrirte Lösung von Aetzbaryt im Ueberschuss zugesetzt, wobei die Flüssigkeit eine tief blutrothe Färbung annahm. Sie wurde dann ¼ Stunde lang gekocht und heiss filtrirt. Aus dem Filtrat wurde der überschüssige Aetzbaryt durch einen Strom von Kohlensäure entfernt, der kohlensaure Baryt abfiltrirt und das erhaltene Filtrat mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, so lange es einen Niederschlag gab. Derselbe wurde abfiltrirt. In der davon erhaltenen Flüssigkeit entstand durch Zusatz von Ammoniak ein neuer, dem ersten ähnlicher Niederschlag.

Dieser voluminöse, amorphe, rothbraune Niederschlag war etwas in warmem Wasser löslich. Die Lösung gab beim Erkalten kleine büschelförmige Aggregate von Krystallen. Die wässrige Lösung wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt und heiss vom Schwefelblei abfiltrirt. Beim Erkalten setzte das tiefrothe Filtrat eine geringe Menge einer bräunlich-rothen, krystallinischen Substanz ab. — Diese Letztere war in Wasser und Alkohol löslich, nicht aber in Aether. Bei Zusatz von Ammoniak gab sie eine tief blutrothe Färbung. Ich will diese Substanz (A) nennen.

Bei der Concentration des Filtrats von (A) in einer Retorte verlor dasselbe allmählich sein intensives Roth und es schied sich beim Erkalten eine zweite Substanz (B) ab. Sie war von dunklerer Farbe als (A) und gab auch mit Ammoniak kein so reines Roth.

Das Filtrat von (B) verlor bei weiterer Concentration seine rothe Farbe, wurde schmutzig braun unter Abscheidung von Flocken einer dunkeln, unlöslichen, humusähnchen Substanz. Beim Abkühlen schied sich eine dritte

Substanz (C) ab, welche beim Trocknen schwarz wurde. Sie verbrannte schwierig unter Abscheidung von viel Kohle und gab mit Natron-Kalk erhitzt wenig Ammoniak. In Kali löste sie sich mit schmutzig brauner Farbe auf und wurde daraus durch Säuren wieder niedergeschlagen. In Wasser war diese Substanz unlöslich, löste sich aber unter Entwicklung von salpetriger Säure in kochender Salpetersäure mit einer schmutzig braunen Farbe auf. In der erhaltenen Lösung konnte keine Pikrinsäure entdeckt werden. Sie wurde nicht weiter untersucht, da sie keine bestimmte chemische Substanz zu sein schien.

Beim Kochen in Wasser wurden die Substanzen (A) und (B) in (C) verwandelt. Das in dem Waschwasser der Schwefelbleiniederschläge Gelöste ging beim Abdampfen in (C) über, bevor es so weit concentrirt war, um (A) oder (B) auszuscheiden. Auch beim Abdampfen in einer Atmosphäre von Kohlensäure erhielt ich kein besseres Resultat.

Wurde eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure mit Eisenchlorür und Ammoniak behandelt, so trat die charakteristische rothe Färbung ein, aber beim Abdampfen trat die nämliche Zersetzung unter Bildung von (C) ein.

Es blieb daher nur übrig, die Substanzen (A) und (B) zu reinigen und zur Untersuchung zu verwenden.

Nach einigen Versuchen schien folgendes Verfahren das beste: Auflösung der Substanzen (A) und (B) in wässriger Lösung von kohlensaurem Ammoniak unter Anwendung von Wärme und nachherigem Zusatz von überschüssiger Essigsäure. Beim Abkühlen der Lösung scheidet sich die neue Säure, wenn auch gemischt mit der Substanz (C), in gut gebildeten Krystallen aus. Sie giebt ferner mit salpetersaurem Silberoxyd einen in wenig Minuten schwarz werdenden Niederschlag. Die ganze Menge der neuen Säure war zersetzt, so dass durch Ammoniak keine Spur entdeckt werden konnte. Aber nach 4—5-maligem Wiederauflösen und Fällen wurde eine Säure erhalten, welche in Aether gelöst und auskrystallisirt völlig rein war. Mit salpetersaurem Silberoxyd gab sie einen röthlich-braunen amorphen Niederschlag, der in kalter Lösung

unverändert blieb, beim Kochen derselben dagegen unter Schwärzung zersetzt wurde.

Die auf diese Weise erhaltene Hämatinsalpetersäure war in granatrothen Prismen mit sehr schief aufgesetzten Endflächen krystallisirt. Beim Zerbrechen der Krystalle durch Rollen derselben zwischen den Glasplättchen unter dem Mikroskop zeigten sie eine sehr deutliche Spaltbarkeit in einem spitzen Winkel mit der Längenaxe, obwohl nicht unter so spitzem Winkel, als die der Endfläche gegen dieselbe.

Sie ist in Alkohol und in Aether löslich, aber unlöslich in kaltem und heissem Wasser und ist fast geschmacklos.

Beim Kochen mit Salpetersäure bildete sich unter Entwicklung rother Dämpfe eine neue Säure, welche nach Geschmack und Farbe und der Unlöslichkeit ihres Kalisalzes mit Pikrinsäure identisch ist.

Das Ammoniaksalz der Hämatinsalpetersäure war in Wasser und Alkohol mit tiefrother Farbe löslich, unlöslich aber in Aether. Beim Kochen seiner wässrigen Lösung zersetzte es sich unter Bildung eines unlöslichen Niederschlags, welcher (C) ähnlich, obwohl nicht so schwarz war.

0,3634 Grm. des Silbersalzes gaben bei 100° getrocknet:

0,1278 Grm. Silber, entsprechend 0,1372 Silberoxyd, oder:

37,75	p. C.	Silberoxyd
62,25	„	Säure
100,00		

Pikraminsäure erfordert in ihrem Silbersalz:

Base	116	oder	37,9	p. C.	Silberoxyd
Säure	190	„	62,1	„	$C_{12}H_5N(NO_4)_2O$
	306		100,0		

Die Uebereinstimmung in den erwähnten physikalischen Eigenschaften ist so gross, dass es kaum nothwendig schien, weitere Beweise für die Identität der Hämatinsalpetersäure mit Pikraminsäure aufzusuchen.

Die geringen Verschiedenheiten zwischen dem oben erwähnten Verhalten der Hämatinsalpetersäure zu Salpetersäure, und dem von dem Entdecker angegebenen, erklären

sich leicht dadurch, dass die Substanz (C) keine Pikrinsäure mit Salpetersäure gab und dass sie auch aus (B) nicht deutlich erhalten werden konnte. Die ammoniakalische Lösung dieser Säure ist so intensiv roth, dass, wenn ein Theil derselben mit der Substanz (C) gemischt ist, und zwar in so geringer Menge, dass sie durch Behandlung mit Salpetersäure keine wahrnehmbare Quantität Pikrinsäure giebt, derselbe doch genügend ist, der ganzen Masse durch Hinzufügung von Ammoniak die charakteristische rothe Farbe zu ertheilen.

Nach der obigen Methode gaben 20 Grm. Pikrinsäure nur ungefähr 1 Grm. reiner Hämatinsalpetersäure, so viel derselben wird in die Substanz (C) zersetzt. Diese Methode ist langwierig und beschwerlich und entschieden weniger gut, als die der Behandlung der zuvor mit Ammoniakgas gesättigten alkoholischen Lösung der Pikrinsäure durch Schwefelwasserstoffgas.

Die reducirende Wirkung des Eisenoxyduls ist so energisch, dass die Reduction zu weit zu gehen scheint, wodurch ein Theil der entstandenen Hämatinsalpetersäure zerstört wird, ehe alle Pikrinsäure zersetzt ist.

Wird Hämatinsalpetersäure mit schwefelsaurem Eisenoxydul behandelt (oder Pikrinsäure mit grossem Ueberschuss von schwefelsaurem Eisenoxydul), dann gekocht und Alkali in Ueberschuss zugesetzt und filtrirt, so erhält man eine farblose Lösung, welche durch Zusatz von einer Säure *tief blau* wird. Beim Stehen verändert sie sich in Purpurroth, dann in Weingelb und schliesslich in schmutzig Gelb. Die Substanz, welche diese Farbe erzeugt, scheint zu unbeständig, als dass sie weiter untersucht werden könnte. Beim Abdampfen der dieselbe enthaltenden Lösung zur Trockne, wurde der fragliche Körper zersetzt und es blieb nur wenig einer amorphen organischen Masse zurück, welche Spuren von Stickstoff enthielt.

Die Bildung dieser blauen Färbung scheint wichtig zu sein, und könnte vielleicht ein neues Mittel zur Entdeckung kleiner Mengen Pikraminsäure geben. Auf die in der Lösung angezeigte Pikrinsäure muss mehr als die 24-fache Gewichtsmenge von schwefelsaurem Eisenoxydul zugesetzt

erden. Die Lösung muss nach Zusatz des Eisensalzes wärmt, mit Alkali in Ueberschuss versetzt und filtrirt erden. Ist Pikrinsäure vorhanden und das Filtrat roth, gehört diese Farbe der Hämatinsalpetersäure an und igt, dass eine ungenügende Menge Eisenvitriols angeandt worden. Ist dagegen das Filtrat farblos, so wird es irch Zusatz einer Säure tief blau.

Dieselbe charakteristische Reaction tritt ein, wenn att des reducirenden schwefelsauren Eisenoxyduls z. B. die hlorüre von Eisen oder Zinn angewendet werden.

Die dabei vorgehende Reaction kann auf folgende eise dargestellt werden:

Bei Anwendung von Eisenvitriol:

$$C_{12}H_3(NO_4)_3O_2 + 12FeO + 2HO = C_{12}H_5(NO_4)_2NO_2 + 6Fe_2O_3.$$

Bei Anwendung der Chlorverbindungen des Eisens er Zinns (R):

$$C_{12}H_3(NO_4)_3O_2 + 12RCl + 2HO = C_{12}H_5(NO_4)_2NO_2 + 4R_2Cl_3 + 2R_2O_3.$$

Durch die Güte des Herrn Prof. Erdmann erhielt ich krinsäure, welche mehrere Monate in wässriger Lösung it Ueberschuss von metallischem Zink gestanden hatte. e hatte fast ganz den bittern Geschmack verloren und itte eine blassrothe Farbe angenommen, welche durch isatz eines Alkali intensiv roth wurde. Nach Zusatz von mmoniak wurde die Lösung gekocht und filtrirt, das ltrat durch essigsaures Bleioxyd gefällt und der Bleiederschlag, wie schon oben angegeben, zersetzt. Auf ese Weise erhielt ich Hämatinsalpetersäure mit ihren mmtlichen charakteristischen Reactionen, doch war ihre enge gering. Dagegen war eine bedeutende Quantität ner schwarzen Substanz wie (C) vorhanden. Durch Kochen n metallischem Eisen und Essigsäure mit Pikrinsäure hien eine ähnliche Reaction einzutreten.

Diese letzten zwei Reactionen können also dargestellt erden:

$$C_{12}H_3(NO_4)_2 + 6R + 2HO = C_{12}H_5(NO_4)_2NO_2 + 6RO.$$

[illegible] [illegible] [illegible] gefärbte Seide, Wolle u. dergl. [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] durch Eintauchen in eine [illegible] [illegible] [illegible] der obigen Reductionsmittel, wie [illegible] [illegible] [illegible]. Werden sie dagegen nach dem [illegible] [illegible] [illegible] getaucht, so entsteht die [illegible] [illegible] der Hämatinsalpetersäure, die Farbe löst [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] bleiben die Stoffe fast weiss zurück. [illegible] [illegible] dies bei Anwendung gewisser Beizen der [illegible] [illegible] [illegible] [illegible], auf gelbem Grund rothe Figuren [illegible] [illegible]. Auch Kupferoxydul wurde als reducirendes [illegible] [illegible], scheint aber zu meiner Ueberraschung [illegible] [illegible] der Luft durch Pikrinsäure nicht leicht oxy[illegible] [illegible] [illegible]. Im Gegentheil, es löste sich langsam und [illegible] [illegible] [illegible], welches jedoch nicht rein erhalten [illegible] [illegible].

[illegible] [illegible] [illegible] wurde eine wässrige Lösung [illegible] [illegible] mit einem Ueberschuss von Kupferoxydul [illegible] [illegible] [illegible] einem Strome von Kohlensäure 48 Stunden [illegible] [illegible]. Die Lösung wurde sehr dunkelgrün, [illegible] [illegible] [illegible] des ungelösten Oxyduls wurde sie [illegible] [illegible] [illegible] in einem Strome von Kohlensäure con[illegible]. [illegible] während des Abdampfens setzten sich [illegible] [illegible] [illegible] messingglänzende Krystalle ab, beim [illegible] [illegible] [illegible] die Lösung mit einer Masse von [illegible]. Diese waren leicht löslich in Wasser; Alkohol [illegible] [illegible] [illegible] sie bis auf einen kleinen Rückstand, [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] schwer verbrannte. Die äthe[illegible] [illegible] [illegible] beim freiwilligen Verdunsten dunkel[illegible] [illegible] Krystalle. Sie wurden zur Entfernung [illegible] [illegible] [illegible] [illegible]. Bei weiterer Erwärmung [illegible] [illegible] das Salz [illegible] C. Bis 150° erhitzt verlor [illegible] [illegible] [illegible] dem [illegible] genommenen Gewichte, noch [illegible] [illegible] [illegible] es unter Verpuffung mit grüner [illegible] [illegible] Entwickelung von salpetriger und Cyanwasser[illegible] [illegible] [illegible] auch, als es zwischen Papier [illegible] auf dem Amboss mit dem Hammer ge[illegible] [illegible].

[illegible] [illegible] [illegible]

0,4856 Grm. Salz gaben 0,0860 Grm. CuO, entsprechend 15,71 p. C. Cu_2O.

0,6461 Grm. Salz gaben 0,114 Grm. CuO, entsprechend 15,86 p. C. Cu_2O.

Im Mittel 15,78 p. C. Cu_2O

und nach Abzug der 7,46 p. C. Wasser entsprechen diese 17,05 p. C. Cu_2O für die bei 150° getrocknete Substanz: $C_{12}H_2(NO_4)_3O + Cu_2O$; wasserfreies erfordert 24,50 p. C.

Das untersuchte Salz ist daher unzweifelhaft ein Gemisch von Oxyd- und Oxydulsalz.

Ein Versuch, Pikrinsäure mit Aether zu verbinden, schlug nach allen den gewöhnlichen Methoden der Aetherbildung fehl.

XLII.
Ueber die Verbindung der Hippursäure mit Zinkoxyd.

Von

Dr. Julius Löwe.

Setzt man zu einer mässig concentrirten Auflösung eines hippursauren Salzes eine nicht zu verdünnte wässrige Lösung von Zinkvitriol oder Chlorzink, so entsteht dadurch sogleich oder nach kurzer Zeit, je nach der Concentration, ein weisser, krystallinischer Niederschlag einer Verbindung von Hippursäure mit Zinkoxyd. Dasselbe Salz bildet sich, wenn man eine wässrige Auflösung der freien Hippursäure so lange mit kleinen Stückchen metallischen Zinks kocht, als dasselbe in der Kochhitze noch sichtbar angegriffen wird. Obschon die Hippursäure das metallische Zink in der Kälte kaum merklich angreift, geschieht doch ihre Einwirkung, unter Wasserstoffgasentwicklung, um so stürmischer in der Siedhitze, und bei längerer Dauer des Kochens erstarrt die Flüssigkeit endlich beim Erkalten zu einem weissen, krystallinischen Brei obigen Salzes. Eine

getrockneten Niederschlages als Zinkoxyd gewogen. Es wurde gefunden nach dieser Methode

= 16,400 p. C. ZnO.

Die Hippursäure wurde indirect aus dem Gewichtsverluste berechnet. Die Zusammensetzung des Salzes ergiebt sich somit nach den hier gefundenen Werthen:

	Gefunden.	Berechnet.
Zinkoxyd	16,386	15,885
Hippursäure	65,945	66,510
Wasser	17,669	17,605
	100,000	100,000

Hieraus berechnet sich die Formel =

$$C_{18}H_8NO_5, ZnO + 5HO.$$

Der Wassergehalt dieses Salzes stimmt mit demjenigen überein, welchen Schwartz bei dem hippursauren Kobalt- und Nickeloxydul und der Strontianerde gefunden.

Das hippursaure Zinkoxyd krystallisirt beim langsamen Erkalten seiner concentrirten, wässrigen Lösung in zarten, beim auffallenden Lichte in Farben schillernden Blättchen, welche sich in sternförmige Gruppen aneinander reihen. Wasserhaltig besitzt es in zusammenhängenden Massen den Glanz des frisch sublimirten Naphtalins, wasserfrei ist es matter; seine wässrige Auflösung zeigt eine deutlich saure Reaction. Ein Theil des wasserfreien Salzes bedarf zu seiner Lösung im Mittel aus zwei Versuchen nahe 54,16 Th. Wasser von 17,5° C., dagegen nur nahe 4 Th. Wasser bei 100° C. Bei derselben Temperatur bedarf 1 Th. nahe 60,5 Th. Alkohol von 0,82 spec. Gewicht. In der Siedhitze der letzteren Flüssigkeit ist es noch viel leichter löslich. Kalter Aether nimmt kaum davon etwas auf, beim Kochen höchst unbedeutend. In höherer Temperatur schmilzt es, indem es sich, wie die freie Hippursäure, bei trockner Destillation erst röthlich färbt, dann schwärzt und unter Ausstossung aromatischer Dämpfe von Nitrobenzol sich endlich bei längerem Glühen vollständig, unter Zurücklassung der Asche von Zinkoxyd, zersetzt.

---

liger Bildung des Salzes, während des Erkaltens zu einem dicken krystallinischen Brei des Zinksalzes. Setzt man gegen Ende der Operation, wenn das metallische Zink nur noch schwach angegriffen wird, etwas frisch ausgeglühte Thierkohle zur siedenden Flüssigkeit, filtrirt und lässt das durchlaufende Filtrat in eine Mischung von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure einlaufen, so scheidet sich die Hippursäure in schönen, weissen Krystallen aus. Nur wenn ein etwas grösserer Theil der Säure unverbunden blieb, ist dieselbe nach der Präcipitation noch etwas gelblich gefärbt. Bei grösseren Mengen der zu auskrystallisirenden Säure ist diese Operation etwas zeitraubend, selbst wenn man dem Zink einen kleinen Zusatz eines elektronegativen Metalls, als metallisches Platin oder Blei u. s. w. zugefügt hat. Bei grösseren Mengen, welche man der Reinigung zu unterwerfen wünscht, neutralisire ich die Säure, in möglichst wenig Wasser gelöst, mit kohlensaurem Natron, setze zu dieser Auflösung einen kleinen Ueberschuss von reinem Zinkvitriol, koche kurze Zeit mit Thierkohle und filtrire die Flüssigkeit in eine mit Wasser verdünnte Mischung von Salzsäure, wodurch die Hippursäure in farblosen Krystallen ausgeschieden wird. Ein kleiner Ueberschuss von Soda bei der anfänglichen Neutralisation der rohen Säure schadet nicht, im Gegentheil, das beim Zusatze von Zinkvitriol sich ausscheidende basisch-kohlensaure Zinkoxyd hält einen Theil des Farbstoffs gebunden und trägt somit zur leichteren Entfärbung bei. Will man die Hippursäure direct aus dem Harn mittelst dessen Concentration gewinnen, so kann ich folgendes ähnliche Verfahren empfehlen. Man versetzt den frischen Harn mit einem Ueberschusse von Zinkvitriol, dampft ihn, sammt dem beim Zusatze des Zinksalzes entstandenen Niederschlage von phosphorsaurem und basisch-kohlensaurem Zinkoxyde bis auf $^1/_6$ oder $^1/_8$ des anfänglichen Volumens ein, filtrirt schnell, wäscht den Niederschlag auf dem Filter mit etwas heissem Wasser aus, und zersetzt das Filtrat vom hippursauren Zinkoxyde mittelst verdünnter Salz- oder Schwefelsäure. Die ganze Flüssigkeit erstarrt nach dieser Operation zu einem weissen Brei von Hippur-

[illegible] Reinheit ich die Säure nach keiner der [illegible] bis jetzt erhalten konnte. Man sammelt [illegible] auf einem Filter, wäscht ihn mit kaltem Wasser [illegible] als die durchlaufenden Tropfen noch [illegible] und trocknet ihn mittelst der Presse [illegible] mehreren Lagen von Fliesspapier. Man hat nach [illegible] nur nöthig, die Säure nochmals umzukrystallisiren, wenn man sie in grossen Krystallen zu besitzen wünscht. Da es nicht immer möglich ist, so grosse [illegible] von Harn zu erhalten, dass man den Letzteren, [illegible] schnell verarbeiten kann, so fand ich es [illegible] namentlich in der wärmeren Jahreszeit, denselben [illegible] mehr hohe als weite Krüge einzugiessen, in [illegible] Auflösung von Zinkvitriol in Wasser oder [illegible] verdünnte Salzsäure in nicht zu [illegible] ist. Auf diese Weise wird einer [illegible] vorgebeugt und die Zeit der [illegible] im andern Falle man sonst immer [illegible] Portionen einzeln zu ver[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible] *des schwammförmigen Siliciums.*

[illegible]

([illegible] 1855. *pag. 969.*)

[illegible] dass auch Metalle [illegible] besitzen, d. h. dass sie unter [illegible] explodiren können. Indessen [illegible]

[illegible] Eisen, durch Pressung [illegible] verdichtete, wurden unter Be[illegible] scharfen Schalls die Matrizen

zerschmettert, obschon die Letzteren eine grössere als die für diesen Druck nothwendige Stärke besassen. Dasselbe geschah, als ich auf Silicium einen Druck einwirken liess, und zwar mit den entschiedensten Erscheinungen einer Explosion. Weniger als 3 Grm. Silicium im schwammförmigen Zustande detonirten bei einer ungefähr 300 Atmosphärendruck gleichkommenden Pressung mit dem den Fulminaten eigenthümlichen Geräusche und mit der Wirkung von oben nach unten und zwar mit einer Gewalt, welche mit der des Blitzes verglichen werden kann.

Die heftige Detonation hatte keine unglücklichen Folgen für ungefähr 15 um die Presse stehende Personen. Nach einem Augenblick wieder zu uns gekommen, sahen wir, dass durch die comprimirten Schwämme alle unterhalb liegenden Gegenstände zertrümmert waren, und dies in einer Art, welche ich nur als Zerschmetterung bezeichnen kann. Wir überzeugten uns, dass Stahlsplitter der Form bis zur Tiefe von einigen Millimetern in das Gusseisen eingetrieben waren, dass endlich der 20 Centim. dicke Cylinder der hydraulischen Presse zersprungen, obwohl das Sicherheitsventil frei war. Es beweist dies, wie augenblicklich und gewaltig der Stoss geschah. Keiner der über dem Metall befindlichen Gegenstände hatte Schaden gelitten. Der zur Aufnahme des zu pressenden Metalls dienende eiserne Ring war an 2 Punkten durchschnitten, ohne verbogen zu sein, wie wenn er von einem sehr schnellen und sehr harten Wurfgeschoss in diesen 2 Punkten getroffen worden wäre. Man konnte auf den 2 Bruchflächen eine Spur eines schwarzen Rauches, die einzigen Ueberbleibsel des comprimirten Metalls, erkennen.

---

2) *Ueber borsaures Kali und Ammoniak.*

Da die bisher bekannten Verbindungen der Borsäure mit Kali und Ammoniak nicht übereinstimmen, so hat Rammelsberg (Poggend. Ann. XCV, 199) neue Untersuchungen darüber gemacht.

Das einfach borsaure Kali $\dot{K}\dddot{B}$ ist nach Schabus zwei- und eingliedrig, das Salz $\dot{K}\dddot{B}_2+5\dot{H}$ nach Laurent rhomboëdrisch, $\dot{K}\dddot{B}_3+8\dot{H}$ zweigliedrig, $\dot{K}\dddot{B}_6+10\dot{H}$ zweigliedrig, später hat Laurent noch $\dot{K}_5\dddot{B}_{24}+43\dot{H}$ und ein entsprechendes Ammoniaksalz beschrieben.

Von den Ammoniaksalzen hat Rammelsberg früher (Poggend. Ann. XC, p. 20) $N\dot{H}_4\dddot{B}_2+4\dot{H}$ viergliedrig und $N\dot{H}_4\dddot{B}_4+7\dot{H}$ zweigliedrig gefunden.

Lässt man eine kochend mit Borsäure gesättigte Kalilösung erkalten, so scheiden sich zweigliedrige Krystalle aus, die mit Fluorwasserstoff- und Schwefelsäure zersetzt folgende Zusammensetzung lieferten:

			Berechnet.
$\dddot{B}$	(59,32)		59,42
$\dot{K}$	16,02	16,16	16,06
$\dot{H}$	24,66		24,52

entsprechend der Formel $\dot{K}\dddot{B}_5+8\dot{H}$. Der Verf. ist der Ansicht, dass dieses Salz dasselbe sei, welches Laurent als $\dot{K}\dddot{B}_6+10\dot{H}$ und $\dot{K}_5\dddot{B}_{24}+43\dot{H}$ beschreibt.

Dieses Salz hat dieselbe Krystallform, wie das vom Verf. früher beschriebene $N\dot{H}_4\dddot{B}_4+7\dot{H}$ und er machte daher von Letzterem eine neue Analyse, indem er dasselbe theils für sich, theils im Gemenge mit Bleioxyd glühte, theils mit Natronlauge destillirte und das Ammoniak als Platinsalmiak bestimmte.

Die Resultate der Analyse waren folgende:

				Berechnet.
$\dddot{B}$	63,13	63,20		64,03
$N\dot{H}_4$	—	—	10,21	9,55

Daraus ergiebt sich dass das Salz der Formel

$$N\dot{H}_4\dddot{B}_5+8\dot{H}$$

entspricht und dass die früheren Untersuchungen, welche die Formel $N\dot{H}_4\dddot{B}_4+7\dot{H}$ ergeben hatten, unrichtig waren.

---

3) *Untersuchung oxalsaurer Salze.*

In einer krystallographischen Arbeit über die oxalsauren Salze hat Rammelsberg (Poggend. Ann. XCV, pag. 177) für mehre derselben die chemische Analyse mitgetheilt, welche theils bekannte bestätigt, theils berichtigt, theils neue umfasst und wir theilen daher den chemischen Theil nachstehend mit.

Oxalsaures Antimonoxyd-Natron erhält man durch Kochen des zweifach-oxalsauren Natrons mit überschüssigem Antimonoxyd in glänzenden Krystallen des zwei- und eingliedrigen Systems. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung in 100 Theilen:

			Sauerstoff.
$\dddot{\text{C}}$	39,11		26,07
$\dot{\text{Na}}$	16,41		4,20
$\dddot{\text{Sb}}$	30,39		4,76
$\dot{\text{H}}$	13,21	13,13	11,74

entsprechend der Formel $5\dot{\text{Na}}\dddot{\text{C}} + 2\dddot{\text{Sb}}\dddot{\text{C}}_3 + 15\dot{\text{H}}$. Das Salz wird durch Wasser unter Abscheidung von Antimonoxyd zersetzt.

Oxalsaures Kupferoxyd-Kali. A. Das Salz $\dot{\text{K}}\dddot{\text{C}} + \dot{\text{Cu}}\dddot{\text{C}} + 2\dot{\text{H}}$ wurde durch Auflösen von $\dot{\text{Cu}}\dddot{\text{C}}$ im $\dot{\text{K}}\dddot{\text{C}}$ dargestellt und krystallisirt in blauen eingliedrigen Prismen, die durch Wasser zerlegt werden. Die Analyse ergab bei diesem wie beim folgenden Salz Zahlen, die mit denen Vogel's nahe übereinstimmen.

B. Das Salz $\dot{\text{K}}\dddot{\text{C}} + \dot{\text{Cu}}\dddot{\text{C}} + 4\dot{\text{H}}$ setzt sich oft nach dem vorigen ab, und zwar in nadelförmigen nicht messbaren Krystallen.

Oxalsaures Kupferoxyd-Ammoniak stimmte ebenfalls mit Vogel's Zusammensetzung $\text{NH}_4\dot{}\dddot{\text{C}} + \dot{\text{Cu}}\dddot{\text{C}} + 2\dot{\text{H}}$, bildet blaue luftbeständige eingliedrige Prismen.

Eine isomorphe Mischung des Kali- und Ammoniakdoppelsalzes hatte die Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix} {}^3/_5\dot{\text{K}} \\ {}^2/_5\dot{\text{NH}}_4 \end{matrix}\right\} \dddot{\text{C}} + \dot{\text{Cu}}\dddot{\text{C}} + 2\dot{\text{H}}.$$

Auch das Natrondoppelsalz $\dot{\mathrm{Na}}\ddot{\mathrm{C}} + \dot{\mathrm{Cu}}\ddot{\mathrm{C}} + 2\dot{\mathrm{H}}$ stimmte mit Vogel's Angabe.

Oxalsaures Zinnoxydul, dessen Zusammensetzung Hausmann und Löwenthal (s. dies. Journ. LXI, pag. 183) unentschieden gelassen, ist wasserfrei. Die Doppelsalze mit Kali und Ammoniak bestehen aus $\dot{\mathrm{K}}\ddot{\mathrm{C}} + \dot{\mathrm{Sn}}\ddot{\mathrm{C}} + \dot{\mathrm{H}}$ und $\dot{\mathrm{N}}\mathrm{H}_4\ddot{\mathrm{C}} + \dot{\mathrm{Sn}}\ddot{\mathrm{C}} + \dot{\mathrm{H}}$. Neben dem Letzteren bilden sich bei Krystallisationen in der Kälte ohne Zusatz von Alkohol feine Nadeln, $\dot{\mathrm{N}}\mathrm{H}_4\ddot{\mathrm{C}} + \dot{\mathrm{Sn}}\ddot{\mathrm{C}} + 3\dot{\mathrm{H}}$.

Oxalsaures Kadmiumoxyd-Ammoniak erhält man durch Auflösen frisch gefällten Kadmiumoxydhydrats in neutralem oxalsauren Ammoniak. Es krystallisirt undeutlich, ist schwer in Wasser löslich und hatte die Zusammensetzung $4\dot{\mathrm{N}}\mathrm{H}_4\ddot{\mathrm{C}} + \dot{\mathrm{Cd}}\ddot{\mathrm{C}} + 8\dot{\mathrm{H}}$, in 100 Th.

				Berechnet.
$\ddot{\mathrm{C}}$	41,87	43,66		42,90
$\dot{\mathrm{Cd}}$	—	15,84		15,19
$\dot{\mathrm{N}}\mathrm{H}_4$	—	—	25,01	24,78
$\dot{\mathrm{H}}$	—	—	—	17,13

Oxalsaures Kobaltoxydul-Kali scheidet sich aus einer Lösung des $\dot{\mathrm{Co}}\ddot{\mathrm{C}}$ in $\dot{\mathrm{K}}\ddot{\mathrm{C}}$ in kleinen rothen rhombischen Prismen aus, die unzersetzt in Wasser löslich sind und aus $\dot{\mathrm{K}}\ddot{\mathrm{C}} + \dot{\mathrm{Co}}\ddot{\mathrm{C}} + 6\dot{\mathrm{H}}$ bestehen.

Ein ganz gleiches Nickeloxydulsalz erhält man auf dieselbe Art in undeutlichen Krystallen, $\dot{\mathrm{Ni}}\ddot{\mathrm{C}} + \dot{\mathrm{K}}\ddot{\mathrm{C}} + 6\dot{\mathrm{H}}$.

Die Analysen für beide ergaben die Zahlen:

		Berechnet.			Berechnet.
$\ddot{\mathrm{C}}$	33,40	34,18		34,04	34,18
$\dot{\mathrm{Co}}$	18,37	17,79	$\dot{\mathrm{Ni}}$	17,98	17,82
$\dot{\mathrm{K}}$	21,13	22,38		22,23	22,38
$\dot{\mathrm{H}}$	—	25,65		—	25,62

---

4) *Vorkommen eines lithionhaltigen Feldspaths.*

In der Gegend von Radeberg kommen nach Dr. G.
:nzsch (Poggend. Ann. XCV, p. 304) Dioritgänge im
'anit vor, welche Gneisschollen mit Quarzgängen durch-
tzen. In dem weissen Quarz findet sich röthlichweisser
thionglimmer und Turmalin in eine grünliche, speck-
inähnliche Masse verwandelt. In der Nähe des Diorit-
nges der Hempelmühle finden sich ausserdem Aus-
heidungen eines blass smalteblauen bis milchweissen
ldspaths (Pegmatolith) und eines weissen Albits von
ec. Gewicht 2,613, begleitet von dem röthlich weissen
thionglimmer.

Der blaue Pegmatolith giebt weissen Strich, hat 2,548
ec. Gewicht und folgende Zusammensetzung in 100 Th.

$\dddot{Si}$	67,35	
$\dddot{\overline{Al}}$	18,11	
$\dot{Mg}$	0,84	
$\dot{K}$	12,36	
$\dot{Na}$	0,28	
$\dot{Li}$	0,71	
F, $\dddot{B}$	0,52	als Glühverlust
	100,35	

Von der Gegenwart des Fluors und Bors überzeugte
ch der Verf. vor dem Löthrohr, indem er zur Erkennung
:s Erstern das Mineral mit Phosphorsalz in einer offenen
lasröhre, zur Erkennung des Letztern mit zweifach-schwe-
lsaurem Kali und Flussspath behandelte.

Im Uebrigen wandte der Verf. bei der Analyse die
ethoden Deville's an und die Alkalien ermittelte er
ich einem Verfahren, worüber er später Mittheilungen
achen will.

Die nach der Analyse gefundenen Sauerstoffmengen
:ben die Relation $\dddot{Si} : \dddot{\overline{R}} : \dot{R} = 12 : 3 : 1$, namentlich wenn
an mit Neumann sich dazu entschliessen will, die Bor-
iure als Basis zu betrachten.

Die Formel würde sein:

$$\left.\begin{array}{l}\mathrm{MgF}\\ \dot{\mathrm{Mg}}\\ \dot{\mathrm{K}}\\ \dot{\mathrm{Na}}\\ \dot{\mathrm{Li}}\end{array}\right\}\dddot{\mathrm{Si}}+\left.\begin{array}{l}\dddot{\mathrm{Al}}\\ \dddot{\mathrm{B}}\end{array}\right\}\dddot{\mathrm{Si}}_2$$

einfacher $\dot{R}\dddot{Si} + \dddot{R}\dddot{Si}_3$, also die Formel des Orthoklases.

Vor dem Löthrohr und vor dem Knallgasgebläse geschmolzen giebt das Mineral Natron- und Lithion-Reaction. Im Glaskölbchen liefert es kein Wasser und darum meint der Verf., dass der gesammte Glühverlust in der Weissgluth als Bor und Fluor anzunehmen sei.

---

5) *Ueber das schwefelsaure Jodchinin*

hat W. Bird Herapath (Phil. Mag. IX. No. 60, p. 366) zu seinen frühern Mittheilungen (s. dies. Journ. LXI, pag. 82. LXII, p. 367) noch genauere Beschreibung der optischen Eigenschaften und anderweitigen chemischen Verhaltens hinzugefügt. Wir theilen über Letzteres Nachstehendes mit:

Die Verbindung hat bei 15,5° C. ein spec. Gewicht = 1,895, ist sehr schwach in Aether, Terpentinöl oder Wasser löslich; siedendes Wasser löst davon $^1/_{1000}$ auf, Chloroform gar nichts. Alkohol von 0,837 spec. Gew. löst bei 13,9° C. $^1/_{650}$ und in der Siedhitze $^1/_{50}$, Essigsäure von 1,042 spec. Gewicht löst bei 15,5° C. $^1/_{750}$ und im Sieden $^1/_{60}$, bei längerem Kochen verflüchtigt sich Jod.

Verdünnte Schwefelsäure von 1,0682 löst bei gewöhnlicher Temperatur nichts, aber in der Wärme. Schwefelsäure von 1,845 spec. Gewicht löst die Verbindung schnell.

Verdünnte Salzsäure wirkt nur schwach, concentrirte röthet die Verbindung und bildet siedend damit eine gelbe Lösung, aus welcher kleine, matte, strahlige Nadeln sich ausscheiden.

Salpetersäure zersetzt die Verbindung auch in der Kälte sogleich, beim Erwärmen verflüchtigt sich Jod, dann entweichen rothe Dämpfe.

Schwefelwasserstoff, in die alkoholische oder essigsaure Lösung geleitet, zersetzt die Verbindung unter Ausscheidung von Schwefel.

Alkalien und alkalische Erden, in Wasser gelöst, entziehen der Verbindung die Schwefelsäure und hinterlassen einen gelben Rückstand, welcher Chinin und einen Theil des Jods enthält. In ammoniakalischen Flüssigkeiten bildet sich ein lösliches Jodchinin.

---

6) *Ueber die chemische Zusammensetzung und optischen Eigenschaften der Glimmer von Dublin, Wicklow und der Carlow-Granite.*

Bekanntlich theilt man den Glimmer in verschiedene Gruppen. Rammelsberg unterscheidet Kali-, Lithion- und Magnesia-Glimmer; in Bezug auf sein Verhalten gegen das Licht unterscheidet man optisch zweiaxigen und einaxigen (?) und zwar ist der Winkel der optischen Axen in der einen Gruppe 44—75°, in der anderen 5—20°, in der dritten 5—0°. Zu der ersten von den drei letztgenannten zählt man die Kali- und Lithionglimmer, zu den beiden andern den Magnesiaglimmer, welchen letztern man wiederum in Phlogopit (opt. Axe 5—20°) und Biotit (opt. Axe 5—0°) zerfällt.

Nach Rammelsberg (Handwörterb. Supplem. 4. p. 75) ist die Formel für die Kali- und Lithionglimmer $m\dot{R}\dddot{Si} + n\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}$, die Formel für den Magnesiaglimmer $m\dot{R}_3\dddot{Si} + n\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}$ und $m\dot{R}_2\dddot{Si} + n\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}$. In den Kaliglimmern stellt $m = 1$ und $n = 2$ die Formel des Margarodits, $m = 1$ und $n = 3$ oder 4 die des Muscovits (gewöhnlichen Kaliglimmers) dar.

Die Glimmer von Dublin, Wicklow und den Carlow-Graniten, welche Sam. Haughton (Philos. Mag. (4) IX, No. 59, p. 272) untersucht hat, gehören zur Gattung Margarodit und enthalten 2 At. Wasser. Die Resultate der Analyse sind folgende:

I. Glimmer von dem Dreifelsengebirge, Grfsch. Dublin, grau, durchsichtig, mit Flecken eines bronzefarbigen oder schwarzen Glimmers.

II. Glimmer aus dem Glendalough-Thal, Grafschaft Wicklow, grau, silberglänzend, durchsichtig; spec. Gewicht = 2,793.

III. Glimmer vom Leinster-Berg, Grfsch. Carlow, grau, silberglänzend, durchsichtig.

Zusammensetzund in 100 Th.:

	I	II.	III.	Mittel.	Atome.
$\dddot{\text{Si}}$	43,47	44,71	44,64	44,27	3
$\overline{\dddot{\text{Al}}}$	31,42	31,13	30,18	30,91	2
$\overline{\dddot{\text{Fe}}}$	4,79	4,69	6,35	5,27	
$\dot{\text{Ca}}$	1,38	1,09	—	0,82	
$\dot{\text{Mg}}$	1,13	0,90	0,72	0,92	1
$\dot{\text{K}}$	10,71	9,91	12,40	11,01	
$\dot{\text{Na}}$	1,44	1,27	Spur	0,90	
Glühverlust ($\dot{\text{H}}$)	5,43	6,22	5,32	5,66	2
	99,77	99,92	99,61		

Aus vorstehendnn Zahlen ergiebt sich die Formel $\dot{R}\dddot{Si} + 2\overline{\dddot{R}}\dddot{Si} + 2\dot{H}$, von welcher die Basen $\dot{R}$ in I. etwas abweichen wegen der Beimengung des schwarzen Glimmers, der sich auch in dem Granit jenes Fundorts reichlich vorfindet.

Die beschriebenen Glimmer krystallisiren trimetrisch und zwar in platten, geraden, rhombischen Prismen mit Winkeln von 6° und 120° oder in tafelförmigen sechsseitigen Prismen mit abgestumpften spitzen Seitenkanten, so dass die Winkel des Sechsecks = 120° sind.

Die Winkel zwischen den optischen Axen betragen:

in I. 53° 8′
„ II. 70° 4′
„ III. 72° 18′

ausserdem in dem Glimmer von Lough Dan 70° 0′
„ „ „ „ Glenmalure 67° 11′

Die bedeutende Abweichung in dem Winkel von I. kommt auf Rechnung des beigemengten schwarzen Glimmers. Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht auf der platten Spaltungsfläche und halbirt die spitzen Winkel des Rhombus oder durchschneidet senkrecht zwei der Seiten des Sechsecks. Im Granit des südöstlichen Irlands

det sich kein Glimmer, dessen optische Axen in der rzern Diagonale des Rhombus lägen.

Die obigen Analysen sprechen dafür, dass der Margadit eine bestimmte Species wasserhaltigen Glimmers sei ıd nicht blos ein Zersetzungsprodukt des gewöhnlichen immers (Muscovits).

---

7) *Die Siedepunkte der Benzolreihe.*

Als A. H. Church (Phil. Mag. (4) IX. No. 59, p. 256) illig wasserfreies Toluol mit Natrium erwärmte, wurde tzteres glanzlos und entwickelte Gas. Nachdem die Einirkung aufgehört hatte und das Natrium ferner nicht ind wurde, destillirte man das Toluol und das Destillat itte von Neuem die Eigenschaft, Natrium anzugreifen. i genauerer Prüfung stellte sich heraus, dass das Toluol desmal eine theilweise Oxydation erleidet, wenn die Rertenwand oberhalb der Flüssigkeit über den Siedepunkt r Letztern erhitzt wird. Im Chlorcalciumbade destillirtes luol bleibt auf Natrium ohne Wirkung. Das mit Naium behandelte Toluol erleidet keine Veränderung seines edepunkts.

Der Kochpankt des *Toluols* wurde in einer Retorte im lorcalciumbade ermittelt; in der Retorte lag Platindraht ıd das feine bis 200° C. genau geprüfte Thermometer ichte mit seiner Kugel gerade bis auf die Oberfläche der üssigkeit. Von dem auf gewöhnliche Art gereinigten luol gingen zwischen 103° und 104° $^{8}/_{10}$ über, und dieser ieil hatte bei erneuter Destillation den constanten Siedenkt von 103.6° bei 757 Mm. Barom. Dies gilt sowohl m Toluol aus Steinkohlenöl als auch von dem aus Toylsäure bereiteten.

Auf dieselbe Weise wurde *Benzol*, aus Benzoësäure und s Steinkohlenöl bereitet, geprüft. Beide haben denselben edepunkt.

Von dem *Xylol* aus Steinkohlenöl und aus Holzgeist urde das bei 128° übergegangene Destillat gewählt. Nach r Reinigung mit Kali, Schwefelsäure, Chromsäure, Baryt-de und Natrium hatte sich der Siedepunkt etwas erniedrigt.

Eben so wurde *Cumol* (aus Cuminsäure und Stein-
lenöl) und *Cymol* (aus Kümmelöl und Steinkohlenöl) gerei[nigt].

Die Siedepunkte der genannten Körper bei 760 [Mm.]
Barom. sind folgende:

		Siedep.	Differenz.
Benzol	$C_{12}H_6 = C_4 3.C_2H_2$	80,8°	—
Toluol	$C_{14}H_8 = C_4 4.C_2H_2$	103,7°	22,9°
Xylol	$C_{16}H_{10} = C_4 5.C_2H_2$	126,2°	22,5°
Cumol	$C_{18}H_{12} = C_4 6.C_2H_2$	148,4°	22,2°
Cymol	$C_{20}H_{14} = C_4 7.C_2H_2$	170,7°	22,3°

Da der Siedepunkt des Toluols so bedeutend von
der bisherigen Beobachtungen (Gerhardt 114°, Mans[field]
113°, Deville, Pelletier, Walter 108°, Noad 1[..]
Wilson 110°, Glenardt Boudault 106°) abwich, so [ana]-
lysirte der Verfasser die Verbindungen $C_{14}H_7SO_2\dot{B}aS$,
$C_{14}H_6SO_2NO_4\dot{B}a\ddot{S}$ und fand die Zahlen völlig überein[stim]-
mend mit der Theorie.

So wie man durch Behandlung des Nitrotoluols [mit]
rauchender Schwefelsäure die Nitrosulphotoluolsäure [erhält],
so bilden sich auf dieselbe Art die entsprechenden Sä[uren]
des Benzols, Xylols und Cumols, aber nicht des Cy[mols],
da das Nitrocymol bis jetzt noch nicht bekannt ist. [Da]-
gegen erhält man leicht Nitrosulphocymolsäure, wenn [Sul]-
phocymolsäure in rauchender Salpetersäure gelöst [wird].
Die Salze der genannten Nitrosulphosäure verpuffen [beim]
Erhitzen.

Digerirt man Toluol mit Natrium in verschlo[ssenen]
Gefässen 14 Tage lang, so erhält man zwei Körper, [den einen]
von 97°, den andern von 112° Siedepunkt. Ueber[haupt]
bilden sich beim Erhitzen der genannten Kohlenwasser[stoffe]
unter Druck isomere Verbindungen von andern Siedepun[kten].

Unter den Destillationsprodukten des *nelkensauren* (eu[genin]-
sauren) Baryts mit überschüssiger Baryterde befindet [sich]
eine Flüssigkeit von ungefähr 142° Siedepunkt, welche [nach]
ihrer Nitroverbindung mit dem Cumol isomer zu sein sch[eint].
Demnach würde man drei Körper von der Formel $C_{18}[H_{12}]$
haben: Cumol (Siedep. 148,4°), Mesitilol (Siedep. 155°) [und]
Kohlenwasserstoff aus der Nelkensäure (Siedep. 142°).

Taf. II.

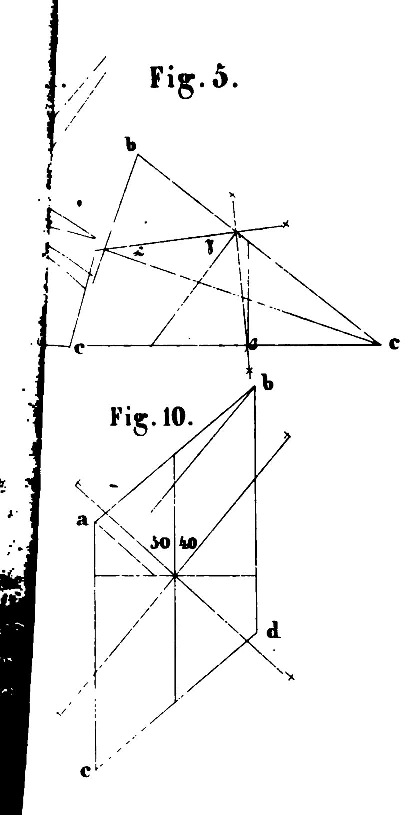
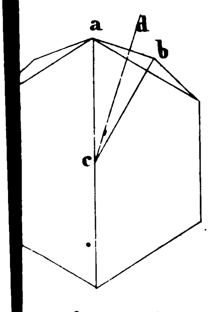


Fig. 15.



XLV.

Untersuchungen über die Stibamyle und einige ihrer Verbindungen, nebst einer vergleichenden Zusammenstellung der wichtigeren Eigenschaften der organischen Metallradikale.

Von

Ferdinand Berlé.

Die Radikaltheorie konnte erst dann alle übrigen Ansichten über die Constitution der organischen Körper vollständig widerlegen, als es gelang, wirklich Radikale zu isoliren. Gay-Lussac und Bunsen haben das unsterbliche Verdienst sich erworben, durch Darstellung des Cyans und Kakodyls, zweier Prototype sowohl elektronegativer als elektropositiver Natur, die Existenz zusammengesetzter Radikale unzweifelhaft bewiesen zu haben, und seit dieser Zeit ist es das Bestreben vieler Chemiker gewesen, theils die Radikale bereits bekannter Verbindungen abzuscheiden, theils neue Radikale zu finden. Frankland und Kolbe haben uns durch eine Reihe schöner Arbeiten mit den Radikalen der Aethylgruppe bekannt gemacht; aber es wurde von den Gegnern der Radikaltheorie vielfach in Abrede gestellt, dass die von ihnen dargestellten Aethyle, Methyle etc. wirklich die Radikale des Weingeistes, des Holzgeistes etc. seien, da sie nicht die im Voraus erwarteten Eigenschaften zeigen. Den andern Weg, neue Radikale aus den sogenannten vier organischen Elementen und solchen Elementen, die bisher in der organischen Chemie noch keine Rolle gespielt hatten, zu erzeugen, betrat mit dem grössten Erfolge Löwig, und wir sind seit der 1849 stattgefundenen Entdeckung des Stibäthyls durch seine eigenen, wie seiner Schüler Arbeiten in den Besitz einer grossen Reihe neuer Körper gelangt, die, an der Grenze der organischen und unorganischen Verbindungen

stehend, deswegen ein besonderes Interesse verdienen, und gewiss, wenn ihre Zahl erst noch vervollständigt und sie nach allen Seiten hin genauer erforscht sein werden, uns nähere Aufschlüsse über das Wesen der organischen Körper geben und unsere Kenntniss über den Unterschied zwischen organischen und unorganischen Körpern insbesondere erweitern werden.

In der organischen Chemie finden wir nun durchgängig das Gesetz, dass von zwei zusammengesetzten Körpern stets derjenige die stärkere elektrochemische Affinität zeigt, welcher die einfachste Zusammensetzung hat. Körper mit hohen Atomgewichten, wie Pektin, Eiweiss, Salicin etc., die sich nicht als Substitutionsprodukte einfacher Typen ansehen lassen, sind meist indifferent, oder zeigen nur sehr schwache Verwandtschaftsgrade; das dem Cyan ähnliche Mellon steht jenem an chemischer Anziehungskraft bei weitem nach; die Säuren der Formel $C_{2n}H_{2n+1}O_3$ nehmen an der Fähigkeit, Verbindungen einzugehen, in demselben Maasse ab, als n wächst; die Alkohole niederen Grades geben ohne Schwierigkeit eine grosse Reihe von salzartigen Körpern, während die Verbindungen des Cetylalkohols nur auf sehr umständlichem Wege erhalten werden können. Da die äthyl- und methylhaltigen Metallradikale bereits ziemlich vollständig bekannt sind, so lag es nahe, auch andere Aetherradikale mit Metallen zu paaren, und zu untersuchen, in wie weit die neuen Verbindungen mit den schon bekannten in dieser Beziehung übereinstimmen oder von ihnen abweichen.

Die Amylreihe hat nun in ihrem chemischen wie physikalischen Verhalten so viel Abweichendes von den andern Aetherreihen, dass eine Untersuchung ihrer Metallradikale wünschenswerth und interessant erschien. Auf Herrn Prof. Löwig's Veranlassung stellte ich mir deswegen die Aufgabe, die Verbindungen des Antimons mit dem Amyl darzustellen und ihre Eigenschaften zu studiren.

Zur Bereitung desselben diente Jodamyl und Antimonkalium. Da es schwer hält, nach den bereits bekannten Methoden grössere Mengen von Jodamyl darzustellen, die Darstellung der Stibamylverbindungen aber grössere Quan-

iten von Jodamyl in Anspruch nimmt, so halte ich es : nicht unangemessen, wenn ich die Art und Weise, vertelst derer ich mehrere Pfunde Jodamyl erhielt, hier her beschreibe.

Da das specifische Gewicht, wie das Aequivalent des selöls ein ziemlich hohes ist, so wendet man gleiche ewichtsmengen Amylalkohol und Jod an. Der Amylalhol muss, wenn man anders reine Verbindungen erlten will, selbst chemisch rein sein. Der von mir angeandte war von Herrn Prof. Baumert durch mehrfache actionirte Destillation aus einer grossen Menge rohen uselöls erhalten worden. Von seiner Reinheit war ich urch mehrfache Elementaranalysen desselben von Herrn r. Grimm überzeugt. Es ist nun gut, diesen reinen Alohol durch so viel Wasser zu verdünnen, als er auflösen ann, ohne milchig zu werden; man erspart dadurch ein lzuhäufiges Abkühlen während des Verlaufs der Operaon. Man löst zuerst eine nicht allzugrosse Menge Jod n dem anzuwendenden Amylgeist auf, welcher sich in inem Glaskolben befindet, den er bis zu $^2/_3$ erfüllt, erärmt bis auf 50—60° C. und giebt alsdann ungefähr eine albe Unze Phosphor in den Kolben. Dieser schmilzt, und chüttelt man nun die Lösung mit dem geschmolzenen hosphor, so wird sie, nachdem sie erst eine hellbraune, ann aber eine rothe Färbung angenommen hat, zuletzt anz farblos. Sie wird nun sorgfältig in einen zweiten Kolben, der mit dem ersten gleiche Grösse hat, abgegosen, darin wiederum mit Jod gesättigt und abermals in em ersten Kolben mit dem Phosphor bis zur Entfärbung eschüttelt. Erwärmt sich beim Auflösen des Jods die lüssigkeit so stark, dass man sie nicht mehr gut in er Hand halten kann, so muss man sie abkühlen; geingere Erwärmung ist nicht schädlich. Es ist namentlich arauf zu achten, dass der Phosphor weder in dem einen, och in dem andern Kolben mit ungelöstem Jod in Beührung komme; ein grosser Verlust an nicht mehr n die Verbindung eingehendem Jod würde die unauseibliche Folge davon sein. Hat man auf diese Weise it der gehörigen Vorsicht gearbeitet, so reicht stets die

angewandte Menge Phosphor aus, wenn auf die halbe Unze Phosphor acht Unzen Jod genommen worden sind; nur in dem eben gedachten Falle hat man während des Processes noch mehrmals Phosphor hinzuzufügen. Nach der Verarbeitung der ganzen Menge Jod erhält man zuletzt eine braune, in Wasser untersinkende, stark rauchende Flüssigkeit. Man verschliesst sie gut und lässt sie 24 Stunden ruhig stehen. Sie hat sich alsdann nach Verlauf dieser Zeit gewöhnlich entfärbt, raucht nicht mehr und kann destillirt werden. Es geht dabei eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit über. Dieselbe, welche stets noch viel phosphorige Säure so wie Jodwasserstoff enthält, wird nochmals mit so viel Jod versetzt, als sie bei längerem Stehen im Tageslichte zu entfärben im Stande ist, dann abermals destillirt, mit Wasser gewaschen und davon getrennt, zum letzten Male mit eingesenktem Thermometer destillirt, und die bei 144 — 149° C. übergegangenen Portionen für sich aufgefangen. Dieselben sind für unsere Zwecke hinlänglich rein. Des Trocknens über Chlorcalcium ist man des hohen Siedepunktes des Jodamyls wegen enthoben, wenn man die Scheidung desselben vom Wasser im Scheidetrichter nach dem Waschen [illegible] recht sorgfältig vorgenommen hat. Auf diese Weise habe ich im Durchschnitt auf acht Unzen Jod zehn Unzen Jodamyl erhalten und mehrere Pfunde Jod verarbeitet.

Antimonkalium wird auf die von Prof. Löwig schon vor langer Zeit publicirte Methode bereitet. Gleiche Gewichtsmengen gereinigten Weinsteins und Antimons werden, innig gemengt, in einem hessischen Tiegel einer [illegible] allmählich steigernden Hitze eines gut ziehenden Windofens ausgesetzt, bis der Weinstein verkohlt ist. Ist der Inhalt des Tiegels alsdann zusammengesunken, so giebt man starke Roth- bis Weissglühhitze, bis er eine ruhig fliessende homogene metallische Masse darstellt. Der Process ist nun beendet; man schliesst den Ofen und lässt den Tiegel langsam erkalten. Nach 24 Stunden ist der Ofen so weit abgekühlt, dass man den Tiegel heraus nehmen und zerschlagen kann. Hat man gut und schnell gearbeitet, so findet sich auf der Oberfläche des Regulus

nur wenig einer weissen Schlacke, die zum grossen Theil aus antimonsaurem und kohlensaurem Kali besteht. Dieselbe wird bei jeder folgenden Darstellung mit Nutzen wieder zugegeben. Die Legirung stellt eine graue, stark metallglänzende, spröde, feinblättrige, leicht zu pulverisirende Masse dar, welche in Wasser geworfen augenblicklich sehr lebhaft Wasserstoffgas entwickelt. An der Luft zieht sie begierig Wasser an, und zerfliesst damit unter Zurücklassung eines grauen Pulvers von metallischem Antimon; in grössere Stücke jedoch zerschlagen, lässt sie sich, mit trocknem Sande bedeckt, in gut schliessenden Gefässen lange Zeit hindurch unverändert aufbewahren. Sie enthält 12 p. C. Kalium auf 78 p. C. Antimon, was einer Zusammensetzung Sb_2K entspricht. Sie scheint demnach eine feste chemische Verbindung zu sein.

Darstellung des Stibtriamyls.

Die Darstellung der zu untersuchenden Verbindungen geschieht nach derselben Methode, welche bei der Bereitung des Stibäthyls, der Arsenäthyle so wie der der übrigen Metallkohlenwasserstoffe in Anwendung gekommen ist. Man stösst in einem trocknen eisernen Handmörser gegen 5—6 Loth der Legirung zu einem feinen Pulver und giebt während des Stossens ungefähr das halbe Volumen trockenen Sandes nach und nach hinzu. Die Anwendung von mehr Sand ist nicht vortheilhaft, weil die Einwirkung von Jodamyl auf Antimonkalium bei weitem nicht so lebhaft ist, als die des Jodäthyls. Man hat sehr darauf zu achten, dass die Legirung so fein als möglich gestossen wird; die entstehende Verbindung löst sich nämlich nicht auf und umgiebt die gröberen Theilchen an der Oberfläche, wodurch sie die weitere Reaction verhindert. Das Gemenge wird nun in ein Kölbchen mit kurzem Halse gebracht, welches es bis zu $^2/_3$ anfüllen muss, und mit so viel Jodamyl übergossen, dass die Masse durch und durch feucht wird. Han man nicht zu viel Sand genommen, und ist derselbe warm angewandt worden, so findet, namentlich wenn das Jodamyl etwas freies Jod auf-

gelöst enthält, in kurzer Zeit, meist aber erst nach einigem Erwärmen, eine heftige Einwirkung unter so starker Temperaturerhöhung statt, dass das überschüssige Jodamyl entweicht. Man setzt deswegen auf das Kölbchen eine Gasentwicklungsröhre, lässt diese in eine Vorlage münden und fängt hierin das übergehende Jodamyl auf; die Vorlage braucht dabei nicht abgekühlt zu werden. Dieselbe Operation, der Reihe nach mit 6—7 Kölbchen wiederholt, giebt eine hinlängliche Ausbeute zur Untersuchung der Verbindung. Die Einwirkung hat aufgehört, wenn kein Jodamyl mehr überdestillirt, und wenn sich im Halse der Kölbchen ein weisser Rauch ansammelt. Man nimmt alsdann die Destillationsröhre weg, verkorkt die Kölbchen gut und lässt sie sich ruhig abkühlen. Ihr Inhalt stellt jetzt eine graue, pulverig-zusammenhängende Masse dar, die mit dem ursprünglich angewandten Gemenge von Antimonkalium und Sand keine Aehnlichkeit mehr hat. Es wäre daher leicht möglich, dass man nicht unmittelbar das neue Radikal erhielte, sondern dass erst eine Verbindung desselben mit Antimon etwa oder Jodkalium entstünde, und erst durch die nachfolgende Behandlung mit Aether das Radikal isolirt würde. Es hat dies um so mehr Wahrscheinlichkeit für sich, als beim nachherigen Uebergiessen des Inhaltes der Kölbchen mit Aether derselbe unter starker Wärmeentwicklung ins Kochen geräth, selbst wenn alles Antimonkalium so weit zersetzt ist, dass eine Probe desselben, in Wasser geworfen, kein Wasserstoffgas mehr entwickelt.

Man weicht nun, nachdem die Kölbchen erkaltet sind, das Gemenge zuerst mit etwas Wasser auf und bringt es alsdann in einen geräumigen, mit Kohlensäure gefüllten Cylinder. In demselben zieht man die Masse so lange mit Aether aus, als die ätherische Lösung noch gelb erscheint und beim Verbrennen einer Probe derselben noch ein weisser Rauch von Antimonoxyd sichtbar ist. Nach dreimaligem Ausziehen ist der Rückstand gewöhnlich erschöpft. Man bringt nun die Lösung, nachdem sie sich so weit abgesetzt hat, dass sie eine klare, durchsichtige, gelbe Flüssigkeit darstellt, in einen grossen, mit Kohlen-

säure vollständig gefüllten Kolben, setzt etwas Wasser hinzu und destillirt vorsichtig den ganzen Aether ab. Das Zurückbleibende ist alsdann die reine Verbindung, welche unter Wasser befindlich, vor der Einwirkung der Luft geschützt ist.

Eigenschaften des Stibtriamyls.

Das reine Stibtriamyl stellt eine durchsichtige, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit dar. In der Kälte, bis über 20° C. ist sie sehr zähflüssig; bei höherer Temperatur dagegen fliesst sie leicht. Mit atmosphärischer Luft in Berührung raucht es sehr stark, aber ohne sich zu entzünden, zersetzt sich und lässt dabei ein weisses Pulver niederfallen. Sein Geruch ist eigenthümlich aromatisch, sein Geschmack bitter, etwas metallisch und lange nachhaltend. Bringt man einen Tropfen davon auf ein Stück Fliesspapier, so erwärmt dieser dasselbe bei seiner Oxydation, wegen der grossen Vertheilung auf der Oberfläche und in den Poren des Papiers, so stark, dass die Faser verkohlt, nicht aber entzündet wird. Es ist merkwürdig, dass eine Verunreinigung von 2 p. C. Amylgeist oder Jodamyl hinreichend ist, ihm diese Eigenschaft zu nehmen; es zersetzt sich zwar alsdann noch, aber ohne zu rauchen und ohne sich merklich zu erwärmen. Es ist in Wasser unlöslich und lässt sich daher gut unter Wasser aufbewahren; in absolutem Alkohol ist es schwer, in Aetheralkohol leichter, in Aether sehr leicht löslich. Dagegen theilt es Geruch und Geschmack einer jeden Flüssigkeit mit, welche nur kurze Zeit mit ihm in Berührung gewesen ist. Sein spec. Gew. ist bei 17° C. gleich 1,1333. Bei der Elementaranalyse verbrennt es ziemlich leicht und ruhig; bei allen Analysen hatte aber das Wasser in der Chlorcalciumröhre den Geruch und den Geschmack des Bittermandelöles.

Mit Jodmyl in einer zugeschmolzenen Glasröhre im Wasserbade erhitzt, zeigte es auch nach acht Tagen noch nicht die geringste Spur einer Vereinigung mit demselben. Die dem Stibäthylium entsprechende Verbindung scheint also beim Amyl nicht zu existiren, so wie wir überhaupt aus den bisher aufgezählten Eigenschaften entnehmen

können, dass weder seine Entstehung mit derselben Vehemenz vor sich geht, wie beim Stibäthyl, noch auch seine Zersetzbarkeit und Verwandtschaft zum Sauerstoff der Luft so energisch ist, wie bei diesem.

Seine Zusammensetzung erhellt aus folgenden Analysen:

I.	0,470 Grm. Subst. gaben	0,923	CO_2	=	53,55	p. C. C.
		0,424	HO	=	10,00	„ H.
II.	0,438 „ „ „	0,844	CO_2	=	52,56	„ C.
		0,397	HO	=	10,00	„ H.
III.	0,542 „ „ „	1,024	CO_2	=	51,66	„ C.
		0,489	HO	=	10,00	„ H.

oder aber:

		Berechnet.		Gefunden.		
1 At.	Antimon	129	37,72			
30 „	Kohlenstoff	180	52,63	53,55	52,56	51,66
33 „	Wasserstoff	33	9,65	10,00	10,00	10,00
		352	100,00			

Neben der Analogie des Radikals in der Entstehung und in den Eigenschaften mit dem Stibäthyl, scheinen mir diese Elementaranalysen desselben hinreichend genau, um die nur sehr schwierig ausführbare Antimonbestimmung überflüssig zu machen. Seine chemische Formel ist daher

$$Sb(C_{10}H_{11})_3$$

sein Atomgewicht 352, und es dürfte passend *Stibtriamyl* zu benennen sein.

Nicht immer jedoch erhält man das Stibtriamyl auf dem angegebenen Wege so rein, dass es bei der Analyse übereinstimmende Resultate gäbe; oft ist es nicht einmal zur directen Darstellung seiner Verbindungen zu gebrauchen. Der gewöhnliche Weg, es in seinen Verbindungen durch Krystallisation zu reinigen, ist hier nicht anwendbar, weil von seinen sämmtlichen Salzen nur ein einziges, und auch dieses nur sehr schlecht krystallisirt; ich habe mich daher anderer Mittel bedient. Die Verunreinigung kann eine doppelte sein: es kann entweder noch freien Amylgeist — wenn das Jodamyl durch längeres Stehen am Lichte zu viel Jod abgeschieden und in Folge dessen freien Amylgeist gebildet hat — oder noch unzersetztes Jodamyl

enthalten — wenn die Temperatur bei der Einwirkung des Jodamyls auf das Antimonkalium nicht hoch genug gewesen ist. In beiden Fällen kann man jedoch reine Verbindungen aus dem unreinen Radikale darstellen.

Man bedient sich am besten zu diesem Zwecke der Silberverbindungen, die den Vorzug haben, leicht lösliche und gut krystallisirende Salze neben absolut unlöslichen Haloïdverbindungen zu bilden. Man kann sie daher sehr rein erhalten. Als ich daher ein Stibtriamyl erhielt, welches durch Amylgeist verunreinigt war, wie ich durch seine verminderte Fähigkeit, an der Luft zu rauchen, und durch die Elementaranalyse erkannte, verwandelte ich dasselbe in die Bromverbindung durch Hinzufügen einer alkoholischen Bromlösung. Es ist leicht, auf diesem Wege vollkommen neutrale Brom- und Jodverbindungen darzustellen. Giesst man im Anfange eine stärkere Brom- resp. Jodlösung zu dem in Aetheralkohol gelösten Radikal, und nimmt man allmählich eine verdünntere, so kann man bei nur geringer Uebung eben so leicht die Grenze der Entfärbung des Jods oder Broms treffen, als wir bei alkalimetrischen Versuchen im Stande sind, den Uebergang aus der weinrothen Färbung in die zwiebelrothe zu beobachten und uns darnach zu richten. Beim Zugiessen von viel Wasser fiel die Bromverbindung, welche in demselben unlöslich ist, nieder, während der grösste Theil des freien Amylalkohols schon in dem dadurch entstandenen sehr verdünnten Alkohol gelöst blieb. Derselbe wurde von der Verbindung durch Dekantation getrennt, und diese mittelst einer Suspension von frisch gefälltem Silberoxyd in Weingeist in das Oxyd übergeführt. Dieses wurde, nachdem es von dem dabei entstandenen Bromsilber aus dem überschüssigen Silberoxyde abfiltrirt worden war, ebenfalls mit Wasser niedergeschlagen, verlor dabei abermals einen Theil des verunreinigenden Amylalkohols, so dass die durch Auflösen des Oxydes in Salzsäure aus Weingeist und abermaliges Niederschlagen durch Wasser erhaltene Chlorverbindung von demselben gänzlich befreit war und nur noch einiges Wasser enthielt. Um dieses nun auch wegzubringen, wurde sie längere Zeit im Wasserbade er-

hitzt und über Chlorcalcium getrocknet. Sie war nun vollständig rein.

Eben so und auf ähnliche Weise konnte auch das durch Jodamyl verunreinigte Radikal in eine reine Verbindung übergeführt werden.

Stibtriamyloxyd.

Löst man Stibtriamyl in Aether auf und lässt denselben langsam verdunsten, so erhält man als Rückstand eine graulich gelbe, sehr zähe, harzige Masse, die in der Wärme etwas leichter beweglich wird, in hoher Temperatur aber sich leicht zersetzt. Ihr Geschmack ist dem des Stibtriamyls selbst ähnlich, desgleichen ihr Geruch; nur ist dieser noch aromatischer. Sie ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in wässrigem Alkohol und in Aether, leicht in absolutem Alkohol. Die schweren Metalloxyde werden von einer alkoholischen Lösung derselben aus ihren Salzen niedergeschlagen. In den Sauerstoff- wie in den Wasserstoffsäuren löst sie sich leicht auf; die entstandenen Verbindungen können durch Wasser aus der alkoholischen Lösung niedergeschlagen werden. Sie stellt das Oxyd des Stibtriamyls dar und hat die Zusammensetzung:

$$Sb(C_{10}H_{11})_3 + O_2.$$

Stibtriamylchlorür.

Man stellt diese Verbindung am besten durch Auflösen des Oxydes in Salzsäure dar. Sei zeigt sich dann als eine gelbliche, bei gewöhnlicher Temperatur zähflüssige, in höherer Temperatur dagegen leichter flüssige, nicht durchsichtige, sondern nur durchscheinende Flüssigkeit. Ihr specifisches Gewicht ist grösser als das des Wassers. In Weingeist und Aether ist sie löslich; am besten in absolutem Alkohol. Wasser schlägt sie aus ihren alkoholischen Lösungen nieder; jedoch haften an der Verbindung immer etwas Wassser und Alkohol an, welche nur durch stundenlanges Kochen im Wasserbade und langes Trocknen über Chlorcalcium sich von ihr entfernen lassen. Geruch und Geschmack sind eigenthümlich, aber ähnlich denen des Radikales. Sie lässt sich unverän-

rt nicht destilliren, sondern zersetzt sich bei über 160° C. e dabei entstehenden Zersetzungsprodukte lösen aber sdann etwas von ihr auf und führen es mit über. Die ısammensetzung erhellt aus folgenden Analysen:

I. Chlorbestimmung.

0,268 Grm. Sbstz. gaben 0,915 ClAg = 16,83 p. C. Cl.

II. Elementaranalysen.

0,335 Grm. Sbstz. gaben 0,548 CO_2 = 44,59 p. C. C.
0,250 HO = 8,27 „ H.
0,397 „ „ „ 0,635 CO_2 = 43,63 „ C.
0,322 HO = 9,00 „ H.

ler aber:

		Berechnet.		Gefunden.		
1 At.	Antimon	129	31,23			
30 „	Kohlenstoff	180	43,69	44,59	43,63	
33 „	Wasserstoff	33	8,09	8,27	9,00	
2 „	Chlor	70	16,99			16,83
		412	100,00			

Die rationelle Formel ist also analog dem Stibäthyl- ılorür:

$$Sb\,(C_{10}H_{11})_3 + 2Cl,$$

ıs Atomgewicht gleich 412.

Stibtriamyljodür.

Man erhält diese Verbindung genau wie die vorige, ırch Auflösen des Oxydes in Jodwasserstoffsäure und usfällen mit Wasser, oder aber auch durch so langes Zu- tzen von Jod zum Radikale, als noch Entfärbung ein- itt. Auch in den physikalischen Eigenschaften stimmen e beiden Verbindungen überein. Die Jodverbindung gab ei den Analysen folgende Resultate:

I. Jodbestimmung.

0,423 Sbstz. gaben 0,313 AgJ = 40,00.

II. Elementaranalysen.

0,382 Sbstz. gaben 0,410 CO_2 = 29,28 p. C. C.
0,210 HO = 6,10 „ H.

ler aber:

		Berechnet.		Gefunden.
1 At.	Antimon	129	21,65	
30 „	Kohlenstoff	180	30,20	20,28
33 „	Wasserstoff	33	5,54	6,10
2 „	Jod	254	42,61	40,00
		596	100,00	

Stibtriamylbromür.

Seine Entstehung ist dieselbe, wie die des Chlorürs und des Jodürs. In den Eigenschaften der drei Verbin dungen zeigen sich keine merklichen Verschiedenheiten.

Bei den Analysen ergab sich:

I. Brombestimmung.

0,522 Grm. Substanz gaben 0,396 Grm. AgBr = 32,27 p. C. Br.

0,310 „ „ „ 0,235 „ „ = 32,30 p. C. Br.

II. Elementaranalyse.

0,416 Grm. Substanz gaben 0,409 Grm. CO_2 = 36,04 p. C. C.

0,253 „ HO = 6,75 p. C. H.

oder aber:

		Berechnet.		Gefunden.		
1 At.	Antimon	129	23,35			
30 „	Kohlenstoff	180	36,54	36,04		
33 „	Wasserstoff	33	6,71	6,75		
2 „	Brom	160	32,92		32,27	32,30
		502	100,00			

Die Formel des Stibamylbromürs ist demnach:

$$Sb(C_{10}H_{11})_3 + 2Br,$$

sein Aequivalent 502.

Salpetersaures Stibtriamyloxyd.

Wenn man Chlor- oder Jodstibtriamyl mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Weingeist so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht, und filtrirt, so erhält man in dem Filtrat eine Emulsion, aus der sich nach einigem Stehen in der Wärme zwei Flüssigkeiten absondern: eine hellgelbe, leicht bewegliche, und ein tief ponceaurothes Oel, welches sich am Boden des Gefässes

ısammelt. Giesst man nun die obere Flüssigkeit ab und sst sie langsam verdunsten, so scheiden sich nach einiger ›it feine, dünne, sternförmig gruppirte, weisse, seidenänzende Krystalle aus. Um sie rein zu erhalten, muss an sie wiederum in verdünntem Weingeist lösen, umystallisiren, zwischen Fliesspapier pressen und endlich ıter der Luftpumpe trocknen. Das dunkelrothe Oel löste :h bei Zusatz von viel wässrigem Weingeist ebenfalls ıf und schied alsdann nach längerem Stehen ebenfalls rystalle ab. Dieselben schmolzen nämlich schon bei sehr ederer Temperatur, bei ungefähr 20° C. und lösen sich geschmolzenem Zustande nicht so leicht in Weingeist ıf, wie wenn sie mit demselben in Krystallform in Behrung gebracht werden. Ihr eigentliches Lösungsmittel ; wässriger Weingeist; in Wasser und Aether sind sie ılöslich. Ihr Geschmack ist eigenthümlich metallisch. on allen Verbindungen des Stibtriamyls sind sie die einge krystallisirbare.

Eine Analyse derselben wurde in der Weise angestellt, ıss eine gewogene Quantität derselben längere Zeit mit $\dot{B}a$ in Berührung war. Man muss dabei den Alkohol cht zu stark nehmen, da der sich bildende $\dddot{\ddot{N}}\dot{B}a$ in Weinɜist unlöslich ist, und die weitere Einwirkung sonst ver ndern würde. In der darauf mit Wasser verdünnten ősung wurde der Baryt mittelst Schwefelsäure bestimmt ɑd hieraus die Menge der vorhandenen Salpetersäure be›chnet.

0,423 Substanz gaben 0,204 SO_3,BaO = 22,39 p. C NO_5 der:

			Berechnet.		Gefunden.
1	At.	Antimon	129	25,54	
30	„	Kohlenstoff	180	38,63	
33	„	Wasserstoff	33	7,08	
2	„	Sauerstoff	16	6,45	
2	„	Salpeters.	180	22,30	22,39
			4,66	100,00	

Die Formel des Salpetersäuresalzes ist also:

$$Sb(C_{10}H_{11})_3O_2+2NO_5,$$

ein Atomgewicht gleich 466.

Schwefelsaures Stibtriamyloxyd.

Vermischt man gleiche Aequivalente einer Haloïdverbindung des Stibtriamyls mit schwefelsaurem Silberoxyde, so erhält man in der weingeistigen Lösung das schwefelsaure Salz, während Jod- oder Chlorsilber niederfällt. Die Verbindung krystallisirt nicht, sondern bildet ein dem geschmolzenen salpetersauren Salze ähnliches Oel. Beide Salze haben in ihren übrigen Eigenschaften gleichfalls viel Aehnlichkeit und lassen sich nur durch chemische Reagentien von einander unterscheiden. Die Analyse des schwefelsauren Salzes ergab:

0,381 Substanz gaben 0,200 $\dddot{S}\dot{B}a$ = 18,03 p. C. SO_3, oder:

			Berechnet.		Gefunden.
1	At.	Antimon	129	27,19	
30	„	Kohlenstoff	180	41,09	
33	„	Wasserstoff	33	7,54	
2	„	Sauerstoff	16	5,92	
2	„	Schwefels.	80	18,26	18,03
			438	100,00	

Die rationelle Formel des schwefelsauren Salzes ist nach dieser Analyse

$$Sb(C_{10}H_{11})_3O_2 + 2SO_3,$$

das Atomgewicht gleich 438.

Die Salze des Stibtriamyls stimmen also hinsichtlich ihrer Zusammensetzung mit denen des Stibäthyls vollkommen überein.

Basisches Stibtriamylantimonoxyd.

Wenn Stibamyl an der Luft steht, so lässt es, während es zugleich heftig raucht, ein weisses Pulver niederfallen. Dasselbe ist in Aether, Alkohol und Wasser unlöslich und kann deswegen auf einem Filter gesammelt und mit Aether-Alkohol ausgewaschen werden. Diese Operation dauert sehr lange, weil es sich nur schwierig von dem ihm stets anhängenden Stibtriamyloxyd befreien lässt. Bei 100° getrocknet stellt es alsdann ein weisses, blättriges Pulver dar, welches sich in der Reibschale nicht weiter zerkleinern lässt, ohne sich an die Wände derselben so fest anzu-

schmieren, dass man es davon nicht wieder losmachen kann. In Salzsäure löst es sich nicht, in rauchender Salpetersäure nur sehr unvollständig auf; Salpetersalzsäure löst es zwar, doch ist dazu sehr lange Zeit erforderlich. Im Anfange scheiden sich dabei schwarze kohlige Körper aus, die jedoch nach längerem Digeriren ebenfalls verschwinden. Es ist sehr beständig; in höherer Temperatur bleibt es lange unverändert; erst in der Rothglühhitze zersetzt es sich unter Abscheidung von Kohle; an dem kälteren Theile des Glasröhrchens, worin man es erhitzt, zeigt sich dabei ein Antimonspiegel. Aus der Analogie seiner Entstehung mit der des von Löwig entdeckten Stibäthylantimonoxyd $(SbAe_3)O_2 + 2SbO_3$ muss man schliessen, dass es die entsprechende Verbindung, das basische Stibtriamylanlimonoxyd: $Sb(C_{10}H_{11})_3O_2 + 2SbO_3$ ist. Diese Vermuthung wird durch die Zusammensetzung seiner Zersetzungsprodukle mit Schwefelwasserstoff bestätigt. Da ich nur sehr wenig von der Verbindung hatte, so zog ich vor, dieselbe zur Darstellung der folgenden Verbindung zu benutzen, anstatt sie zu analysiren.

Basisches Schwefelstibtriamylantimonsulphür.

Leitet man längere Zeit Schwefelwasserstoff durch die eben beschriebene, in Weingeist suspendirte Verbindung, so bemerkt man, dass sich beinahe momentan ein weisses Pulver abscheidet, welches erst nach einiger Zeit anfängt gelb, und später orangefarben zu werden. Sobald keine Gasblasen mehr absorbirt werden, ist die Reaction beendigt und der Inhalt des Glases stellt dann eine orangerothe, breiartige Masse dar, die sich nicht filtriren lässt. Erst bei Zusatz einer grossen Menge von Weingeist und Aether und längerem Stehen in der Wärme schied sich ein orangerother, flockiger Niederschlag ab, der jetzt beim Filtriren von der Papierfaser zurückgehalten wurde. Getrocknet zeigte er sich dann als ein braungelbes, in Aether, Alkohol und Wasser unlösliches Pulver. Es zersetzt sich ebenfalls erst in sehr hoher Temperatur und zeigt dabei dieselben Erscheinungen, wie das bereits abgehandelte Stibtriamylantimonoxyd, nur dass mit dem Antimon

noch Schwefel sublimirt. Mit rauchender Salpetersäure übergossen, entzündet sich die Verbindung und brennt mit ebendemselben prächtigen, fahlen, intensiven Lichte, wie man es bei der Verbrennung von feinvertheiltem Antimon in Sauerstoffgas wahrnimmt. Es scheidet sich dabei ein schwarzer Körper ab, der sich aber nach 24stündigem Digeriren mit Königswasser ebenfalls auflöst. In dieser Lösung befindet sich aller Schwefel als Schwefelsäure und kann daher, nachdem die Flüssigkeit mit Weinsäure und Wasser verdünnt worden, durch ClBa ausgefällt und bestimmt werden. Auf diese Weise ist eine Schwefelbestimmung ausgeführt worden. Ich erhielt aus

0,1715 Grm. Substanz 0,2293 Grm. $\dddot{S}\dot{B}a$ = 18.38 p.C. S, oder:

3 At.	Antimon	387	51,92	
30 „	Kohlenstoff	180	24,72	
33 „	Wasserstoff	33	5,77	
8 „	Schwefel	128	17,59	18,38
		728	100,00	

Es existirt also auch beim Stibamyl eine Verbindung, die den beim Stibäthyl und Wismuthäthyl dargestellten Schwefelverbindungen analog zusammengesetzt ist. Ihre Formel ist nach dieser Analyse

$$Sb(C_{10}H_{11})S_2 + 2SbS_3,$$

ihr Atomgewicht gleich 728.

Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn durch eine alkoholische Lösung des Stibtriamyloxydes längere Zeit Schwefelwasserstoff geleitet wird, während man doch erwarten sollte, dass die Verbindung $Sb(C_{10}H_{11})_3 + S_2$ sich bilde.

Darstellung des Stibbiamyls.

Da sowohl das Stibäthyl, als auch das Stibmethyl, so wie alle dem Ammoniak analogen Metallkohlenwasserstoffe flüchtig sind, und vermittelst dieser Eigenschaft durch Destillation erhalten werden können, so lag die Vermuthung nahe, dass ein Gleiches auch beim Stibamyl stattfinden würde. Als ich daher zuerst Stibamyl darzustellen versuchte, destillirte ich das Gemenge von Antimonkalium,

Jodamyl und Stibtriamyl, in der Hoffnung, auf diesem einfachen Wege leicht zur Isolirung meines Radikales gelangen und das zeitraubende und umständliche Extrahiren mit Aether umgehen zu können. Die auf die Kölbchen aufgesetzte Destillationsröhre mündete, ohne abgekühlt werden zu müssen, in ein Fläschchen, welches in einem grossen, mit Kohlensäure angefüllten und während der Operation von Kohlensäure durchströmten Cylinder stand. Man konnte an der im Destillationsrohre frei werdenden Wärme deutlich erkennen, wie lange noch Jodamyl überging; von dem Augenblicke an, wo der Metallkohlenwasserstoff allein überdestillirte, wurde dieselbe plötzlich kalt, die metallhaltigen Radikale binden nämlich beim Uebergang aus dem tropfbarflüssigen in den gasförmigen Agregatzustand nur sehr wenig Wärme, und können daher bei dem umgekehrten Processe nur sehr wenig Wärme in Freiheit setzen. Sobald dieser Zeitpunkt des Erkaltens der Destillationsröhre nun eintrat, wurde durch eine Drehung des Cylinders die Mündung der Destillationsröhre über ein anderes Kölbchen gebracht, welches bereits mit etwas fein gepulvertem Antimonkalium und Quarzsand angefüllt war. Alsdann musste man gewöhnlich auch anfangen, die Kölbchen, welche Anfangs nur sehr schwach erwärmt wurden, nach und nach einer stärkeren Hitze auszusetzen, die sich zuletzt bis zur dunklen Rothglühhitze steigerte. Wenn der Inhalt als ein staubiges, trockenes Pulver erschien, und man auch beim stärksten Erhitzen kein Uebergehen einer Flüssigkeit mehr wahrnehmen konnte, wurde die Destillation jedesmal unterbrochen und ein anderes Kölbchen derselben unterworfen. Um die letzten mit übergegangenen Reste von Jodamyl nun ebenfalls noch in Metallradikal zu verwandeln, wurde die ganze Flüssigkeit abermals über Antimonkalium destillirt, und ich konnte nun überzeugt sein, dass unzersetztes Jodamyl in der Flüssigkeit nicht mehr enthalten war. Ich analysirte dieselbe und erhielt aus

0,377 Grm. Substanz 0,559 CO_2 = 40,44 p. C. C,
0,263 HO = 7,70 „ H.

Die berechnete Formel des Stibtriamyls verlangt 52 p. C.

Kohlenstoff und 9,6 p. C. Wasserstoff. Der auf diese Weise erhaltene Körper konnte also kein Stibtriamyl sein. Näher stand das Ergebniss der Analyse schon der Formel eines Stibbiamyls, welche 44,3 p. C. Kohlenstoff und 8,1 p. C. Wasserstoff erheischt. Aber auch hier war der Unterschied zu gross, um innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegen zu können.

Von drei Elementaranalysen, die ich mit der grössten Sorgfalt anstellte, gelang mir nur eine einzige; bei den ersten zweien explodirte mir die Verbrennungsröhre mit grosser Heftigkeit, sobald ich anfing, die Kügelchen zu erhitzen, worin die zu untersuchende Flüssigkeit befindlich war. Bei der dritten Analyse, deren Ergebnisse ich hier mitgetheilt habe, und welche ich mit der grössten Sorgfalt ausführte, bemerkte ich deutlich, wie sich bei nur sehr gelindem Erwärmen der Stellen, wo die Kügelchen lagen, in denselben mit grosser Vehemenz aus der Substanz ein Gas entwickelte, welches die Kügelchen alsbald mit einer kleinen Detonation zersprengte. Zu gleicher Zeit folgten die Blasen im Kaliapparate mit grosser Schnelligkeit und Unregelmässigkeit aufeinander, so dass ich befürchtete, die Lauge würde mir aus dem Apparate herausgeschleudert werden; nach Verlauf von 1—2 Minuten jedoch war diese heftige Entwickelung beendigt, und die Analyse konnte sehr ruhig und bequem zu Ende geführt werden. Ich kam deswegen auf den Gedanken, dass meine in Rede stehende Substanz nicht eine einfache Verbindung, sondern ein mechanisches Gemenge zweier chemischen Verbindungen sei. Meine Aufgabe war also jetzt, die beiden von einander zu trennen, und ich glaubte dies am ersten durch fractionirte Destillation erreichen zu können. Und in der That entwickelte die Flüssigkeit, als ich sie in Wasser von ungefähr 80° stellte, mit grosser Regelmässigkeit eine Menge kleiner Gasbläschen, welche von Wasser nicht absorbirt wurden und daher über demselben gut aufgefangen werden konnten. Sie stellten nun ein farbloses, eigenthümlich riechendes, an den Geruch des Stibtriamyls nur schwach erinnerndes Gas dar. Da die Menge desselben zu gering war, um eine vollständige eudiometrische

Analyse von demselben ausführen zu können, ich auch kaum im Stande gewesen wäre, dies zu thun, so begnügte ich mich damit, die qualitative Zusammensetzung desselben wenigstens zu erfahren. Ich glaubte auf dieselbe aus folgenden Thatsachen schliessen zu dürfen. An der Luft entzündet, brennt das Gas mit der stark leuchtenden Flamme eines kohlenstoffreichen Kohlenwasserstoffgases unter Ausstossung eines weissen Rauches von Antimonoxyd. Als ich es ungefähr 8 Wochen hindurch über Wasser aufbewahrt hatte, zeigte es beim Verbrennen diesen Antimongeruch nicht mehr; es brannte blos noch mit stark leuchtender nicht russender Flamme. Im Innern der kleinen Glocke, worin es sich diese Zeit über befunden hatte, war jedoch ein weisser Beschlag deutlich sichtbar; mit Salzsäure und Weinsäure geschüttelt, verschwand er, und die Flüssigkeit zeigte hernach alle Reactionen des Antimons. Das Gas bestand demnach aus Antimon, Kohlenstoff und Wasserstoff. Da ich bei der oben angeführten Analyse mehrere Procente Kohlenstoff und Wasserstoff zu wenig erhielt, so musste es jedenfalls sehr reich an Antimon sein: es stellte vielleicht die Verbindung $Sb(C_{10}H_{11})$ dar; jedoch lässt sich nichts Bestimmtes darüber angeben.

Eigenschaften des Stibbiamyls.

Das von dem Gase befreite Radikal zeigte sich nun als eine grünlich-gelbe, eigenthümlich aromatisch riechende und bitter schmeckende, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit. Dieselbe ist in Wasser unlöslich; mit starkem Alkohol und mit Aether jedoch lässt sie sich in allen Verhältnissen mischen. An der Luft raucht sie nicht; auf Papier gebracht, entzündet sie dieses weder, noch verkohlt sie es. Angezündet verbrennt sie mit stark leuchtender Flamme, unter Ausstossung eines weissen Rauches von Antimonoxyd. In reinem Sauerstoffgase erhitzt, explodirt sie auf das Heftigste. Rauchende Ralpetersäure zersetzt sie unter sehr bedeutender Wärmeentwicklung. In Wasser sinkt sie unter; sie ist also specifisch schwerer, als dieses. Bei der Elementaranalyse verbrannte sie sehr ruhig und ohne Schwierigkeiten.

Ihre Zusammensetzung zeigen folgende Analysen:

I. 0,349 Grm. Sbstz. gaben	0,578 Grm.	CO_2 = 45,13	p.C. C.
	0,273 „	HO = 8,88	„ H.
II. 0,2595 „ „ „	0,4117 „	CO_2 = 43,30	„ C.
	0,2138 „	HO = 9,01	„ H.
III. 0,2426 „ „ „	0,1946 „	HO = 8,60	„ H.
IV. 0,4160 „ „ „	0,728 „	CO_2 = 44,83	„ C.

oder aber:

	Berechnet.		Gefunden.		
1 At. Antimon	129	47,6			
20 „ Kohlenstoff	120	44,3	45,13	43,30	44,83
22 „ Wasserstoff	22	8,1	8,80	9,01	8,60
	271	100,0			

Der Körper hat also die Zusammensetzung

$$Sb(C_{10}H_{11})_2.$$

Sein Atomgewicht berechnet sich demnach auf 271; sein Name ist *Stibbiamyl.*

Kohlensaures Stibbiamyl.

Versucht man durch Verdunstenlassen einer ätherischen Lösung von Stibbiamyl das Oxyd zu erzeugen, so findet man bei der Analyse stets einige Procente Kohlenstoff zu viel. Uebergiesst man dann die ätherische Lösung dieses Oxydes mit Säuren, so braust es lebhaft auf und entwickelt Kohlensäure. Als ich, um die letzten Spuren von Alkohol aus dem Radikale zu entfernen, es längere Zeit im Wasserbade erhitzte, während ich einen Strom von Kohlensäure darüber leitete, fand ich nach Beendigung der Operation kein Radikal mehr vor, sondern es war Alles in die kohlensaure Verbindung übergegangen. Auf diese Weise ist sie dann auch dargestellt worden.

Ihre Eigenschaften weichen nur wenig von denen des Radikales ab. Farbe, specifisches Gewicht, Geruch und Geschmack, Löslichkeit in Aether und Alkohol, Unlöslichkeit in Wasser sind dieselben; nur dass das kohlensaure Salz eine sehr zähflüssige, kaum bewegliche Masse darstellt, die sich namentlich nicht aus einem Gefässe in das andere überfüllen lässt. Erst bei höherer Temperatur, gegen 70—80° C. wird es so leichtflüssig, dass man es

in Kügelchen zur organischen Elementaranalyse einfüllen kann. Folgende Kohlenstoffbestimmung zeigt seine Zusammensetzung:

0,2426 Grm. Sbstz. gaben 0,3765 Grm. CO_2 = 42,19 p. C. C.

Dies entspricht:

		Berechnet.		Gefunden.
1 At.	Antimon	129	43,71	
21 „	Kohlenstoff	126	41,52	42,19
22 „	Wasserstoff	22	7,00	
3 „	Sauerstoff	24	7,97	
		301	100,00	

Hieraus ergiebt sich als seine Formel:

$$Sb(C_{10}H_{11})_2O + CO_2.$$

Die Salze des Stibbiamyls stimmen also mit denen des Arsenbiäthyls hinsichtlich der Zusammensetzung überein.

Von den andern Verbindungen dieses Radikales habe ich noch die Chlorverbindung, das schwefelsaure und salpetersaure Salz dargestellt. Die Haloïdverbindungen scheinen alle unkrystallirte, klebrige Flüssigkeiten von den Eigenschaften des kohlensauren Salzes zu bilden. Die Sauerstoffsalze dagegen scheinen feste, amorphe, pulverförmige Körper darzustellen, welche durch Wasser aus ihren weingeistigen Lösungen ebenfalls zwar schleimig niedergeschlagen werden, aber nach längerem Stehen sich filtriren lassen und auf den Filtern zu Körpern der obengenannten Eigenschaften eintrocknen. Ihr Geruch und Geschmack ist durchgängig beinahe derselbe. Sie lösen sich nicht in Wasser und verdünntem Alkohol, nur sehr schwierig in Aether, dagegen ist absoluter Alkohol ihr eigentliches Lösungsmittel. Ich hatte nicht mehr Material genug, um so viel von diesen Körpern darzustellen, dass es für eine Analyse hinreichend gewesen wäre; es lag mir auch mehr daran, ihre physikalischen Eigenschaften zu studiren, da ihre Zusammensetzung, namentlich nach der Analyse des kohlensauren Salzes, keinem Zweifel mehr unterliegen kann. Sie stimmt, wie schon erwähnt, mit der einen Verbindungsweise des Kakodyls und der des Arsenbiäthyls überein. Es ist jedoch im höchsten Grade unwahrscheinlich, dass Verbindungen, entsprechend der

Formel $Sb(C_{10}H_{11})_2O_3 + MO$ existiren, da die beschriebenen Salze durchaus keine Neigung zeigen, sich zu zersetzen und anderweitig zu verbinden.

Vergleichende Zusammenstellung
der wichtigeren Eigenschaften der bis jetzt entdeckten organischen Metallradikale.

Die organischen Metallradikale zerfallen in zwei Gruppen. Die der einen derselben angehörigen Körper enthalten ein Atom Metall auf ein oder mehr Atome des organischen Paarlings; die der andern Gruppe angehörigen enthalten mehre Atome Metall. Während die Radikale der ersten Gruppe einen mehr oder weniger stark ausgesprochenen Charakter eines einfachen Metalles besitzen, und in ihren Oxyden stark basisch sind, schliessen sich die Körper der andern Gruppe näher an die Kohlenwasserstoffe der Aetherreihe an. Wir kennen nur das Bleiäthyl, die Zinnäthyle und Zinnamyle, welche diese Gruppe bilden, und es ist bis jetzt noch nicht zu ermitteln, welches der innere Grund davon ist, dass Zinn und Blei so mannichfache Verbindungen mit den Kohlenwasserstoffen eingehen, welche denen der anderen Metalle so vollständig heterogen sind, da ja das Zinn in seinen gewöhnlichen und ursprünglichen chemischen Eigenschaften sich so eng an das Arsen und Antimon, das Blei aber dem Wismuth anschliesst. Wir müssen daher die Entscheidung dieser Frage der Zukunft überlassen, und wir können uns jetzt allein darüber zu verständigen suchen, worin die Verschiedenheit der Eigenschaften der Radikale der ersten Gruppe begründet ist, und wovon der mehr oder minder entschieden ausgesprochene basische Charakter abhängt.

Man hat bis jetzt nur von drei Aetherarten Metallverbindungen dargestellt, vom Aethyl, vom Methyl und vom Amyl; es ist aber kein Grund vorhanden, anzunehmen, dass die dazwischen liegenden Glieder Propyl und Butyl nicht ähnliche Verbindungen einzugehen im Stande wären.

it diesen verbinden sich nun zu neuen Radikalen fol-
ende Körper, die zum Theil anerkannte Metalle oder
etalloide sind, zum Theil aber auch hinsichtlich ihrer
ellung die Ansichten der Chemiker in zwei Parteien
eilen:

Zn, Sn, Pb, Bi, Mg, Sb, As, Te, Se, P, S, N.

Von diesen bilden aber nur die zuerst genannten wirk-
h entschiedene Radikale. Das Tellur ist das letzte in
r Reihe, dessen Verbindung mit dem Aethyl noch voll-
ändig mit den Verbindungen der vorhergehenden über-
nstimmt. Die des Phosphors sind nur unvollständig er-
rscht; bei Selen und Schwefel ist es noch nicht ausge-
acht, ob die Verbindungen mit Aethyl in diese Kategorie
hören. Dagegen unterliegt es keinem Zweifel, dass die
n Hofmann und Wurtz entdeckten Basen sich an
se Gruppe anschliessen, da sie in ihren wesentlichen
genschaften mit dem Stibäthyl und dessen Verbindungen
ereinstimmen. Alle diese Radikale, ausser den blei- und
nhaltigen, lassen sich unter folgende vier Schemata
reihen, wenn M das Metall, H den Kohlenwasserstoff
rstellt:

$$M+H,\ M+2H,\ M+3H,\ M+4H.$$

Es ist nun natürlich, dass die chemischen Eigen-
haften jedes dieser Körper von drei Faktoren zunächst
hängig sind, nämlich:

1) hat die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffs
nen Einfluss,

2) ist das Metall verbindungsbestimmend,

3) ist der Typus des Radikals (wenn es erlaubt ist,
Dumas' Terminologie mich anzuschliessen) mass-
bend.

Betrachten wir nach diesen drei Richtungen hin das-
nige Radikal, dessen Eigenschaften namentlich gut er-
rscht sind, und dessen Entdeckung den ersten Impuls
der Untersuchung beinahe der meisten dieser Körper
b, und vergleichen wir es der Reihe nach mit Körpern,
e je in einer der drei Richtungen, in der wir es unter
chen wollen, von ihm abweichen.

Das von Löwig entdeckte Stibäthyl*) also hat, wie bekannt, die Zusammensetzung Sb+3Ae. Als seine charakteristischen Eigenschaften giebt Löwig an: Es ist unverändert destillirbar; an der Luft entzündet es sich von selbst und verbrennt mit glänzender Feuererscheinung; bei langsamer Oxydation bildet es ein weisses Pulver von basischem Stibäthylantimonoxyd. Seine binären Verbindungen sind nach dem Schema $(SbAe_3)O_2$, seine quaternären nach dem Schema $(SbAe_3)O_2+2SO_3$ zusammengesetzt. Letztere sind meist gut krystallisirbare Salze. Es ist weder isolirt, noch in seinen Verbindungen giftig, noch wirkt es brechenerregend. Antimon lässt sich durch die gewöhnlichen Reagentien darin nicht nachweisen. Seine Entstehung erfolgt augenblicklich beim Uebergiessen von Antimonkalium mit Jodäthyl, ohne dass eine Erwärmung nothwendig wäre. Mit Jodäthyl zusammengebracht, bildet es leicht ein neues Radikal.

Stellen wir hiemit zuerst die Eigenschaften der andern Radikale des Antimons zusammen, des Stibmethyls**) von Landolt und des Stibamyls***), so haben wir denselben Typus, dasselbe Metall, aber andere Kohlenwasserstoffe in den Verbindungen.

Wenn ein Atom eines Körpers sich mit einem Atom eines andern, ein Atom desselben Körpers aber sich mit mehreren Atomen eines dritten Körpers unter vollständig gleichen Bedingungen bei der Entstehung des neuen Körpers verbindet, so muss die Verwandtschaft des ersten und dritten Körpers grösser sein, als die des ersten und zweiten.

Wir nehmen an, dass die Elemente einer Verbindung grössere Verwandtschaft zu einander haben, wenn zerstörende Reagentien, wie Wärme u. s. w. weniger zer-

---

*) Mittheil. der Züricher naturforsch. Gesellsch. No. 45 und 51, so wie Jahresberichte 1850, pag. 470, so wie in allen chemischen Zeitschriften. D. Jorn. XLIX, 385 und L, 321.

**) Mittheil. der Züricher naturforsch. Gesellsch. No. 61. Jahresberichte 1851, pag. 501 und alle chemischen Zeitschriften. Dieses Journal LII, 385 und LVII, 129.

***) Siehe diese Abhandlung pag. 389 u. ff.

setzend auf sie einwirken, als auf die Elemente einer andern Verbindung.

Es ist ferner eine auch in der anorganischen Chemie sich bestätigende Thatsache, dass von zwei Verbindungen diejenige ihre Elemente am stärksten an einander gebunden enthält, welche die grössten chemischen Affinitäten zeigt.

Von diesen Gesichtspunkten aus betrachtet zeigen unsere Antimonradikale nun folgende charakteristische Eigenschaften:

Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Antimonkalium entsteht meist nur Stibmethylium, $SbMe_4$ und wenig Stibtriamyl, $SbMe_3$; Jodäthyl giebt mit Antimonkalium nur wenig Stibäthylium, $SbAe_4$ und vorwiegend Stibäthyl, $SbAe_3$; Jodamyl erzeugt dagegen mit Antimonkalium gar kein Stibamylium, $SbAm_4$, sondern nur Antimontriamyl, $SbAm_3$. Die Einwirkung erfolgt bei Anwesenheit von Methyl und Aethyl sehr schnell und ohne dass eine Unterstützung der Reaction durch Erwärmen nothwendig wäre; die Entstehung des Stibamyls dagegen erfolgt immer erst nach einiger Zeit und niemals ohne vorausgegangene Erwärmung des Gemisches der Kolben, wenn nicht durch heftiges Stossen und Anwendung warmen Sandes die Masse schon ohnedies heiss ist.

$SbMe_3$ vereinigt sich schon in der Kälte mit Jodmethyl zu Stibmethylium, $SbMe_4$; bei $SbAe_3$ ist das Hinzukommen von längerem Erwärmen nöthig, um mit Jodäthyl Stibäthylium, $SbAe_4$, zu bilden; $SbAm_3$ giebt unter keiner Bedingung mit Jodamyl Stibamylium, $SbAm_4$.

Sowohl Stibmethyl- als Stibäthyloxyd sind starke Salzbasen und geben schöne krystallisirbare Salze; von den Salzen des Stibamyls dagegen krystallisirt nur ein einziges und auch dieses nur schlecht.

Stibmethyl und Stibäthyl lassen sich sehr gut unverändert destilliren, während das Stibamyl sich bei der Destillation zersetzt.

Ferner zeigt das Stibamyl die charakteristische Eigenschaft der Selbstentzündlichkeit nicht mehr, und selbst auf Fliesspapier gebracht, entzündet es dieses nicht, sondern verkohlt es nur. Es hat dies seinen Grund in Fol-

gendem: Wenn das Stibäthyl mit der Luft nur langsam in Berührung kommt, so oxydirt es sich zu Stibäthylantimonoxyd; wir müssen daher annehmen, dass es auch bei plötzlichem Zusammentreffen mit einer grösseren Luftmenge im Anfange nur das genannte Oxyd erzeuge, dass aber bei diesem Processe eine so grosse Temperaturerhöhung stattfinde, dass das noch nicht oxydirte Stibäthyl in Flammen ausbrechen muss. Das Stibamyl dagegen hat keine so grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff; es zersetzt sich zwar ebenfalls unter bedeutender Wärmeentwicklung, aber ohne dass die Temperatur bis zur Entzündung sich steigere. Der Grund der Selbstentzündlichkeit des Stibäthyls liegt also nicht etwa darin, dass die einzelnen Atome des Stibäthyls schwächer an einander gebunden wären, als die des Stibamyls, sondern es hängt einzig und allein von der grösseren Verwandtschaft des Stibäthyls zum Sauerstoff der Luft ab.

Dass dies wirklich der Fall ist, dass das Stibäthyl eine grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff hat, als das Stibamyl, ersehen wir auch daraus: Wenn wir Stibäthyl sich auch noch so langsam an der Luft oxydiren lassen, so erhalten wir trotzdem niemals das reine Oxyd; es enthält immer etwas basisches Stibäthylantimonoxyd beigemengt. Dagegen ist es kaum möglich, auf directem Wege diese letztere Verbindung bei dem Stibamyl zu erhalten; selbst beim Durchziehen eines Luftstromes durch Stibamyl erhielt ich stets ein Gemenge von Stibamyloxyd mit basischem Stibamylantimonoxyd. Beim Stibmethyl sind alle diese Erscheinungen noch viel auffälliger und entschiedener sichtbar, als beim Stibäthyl.

Frankland*), so wie Cahours und Riche**), welche ebenfalls amylhaltige organische Metallradikale untersucht haben, fanden bei der Vereinigung des Amyls mit den Metallen verschiedenster Art grössere Schwierigkeiten, als

---

*) *Philos. transact.* f. 1852. Jahresberichte 1852, pag. 569 und in allen chem. Zeitschriften. D. Journ. LIX, 208 und LXV, 22.

**) *Compt. rend. XXXVI, 1001.* Jahresberichte f. 1853, pag. 482 und in vielen chem. Zeitschriften. D. Journ. LX, 355.

bei der Einwirkung des Aethyls unter gleichen Umständen. Sie geben gleichfalls an, dass die Metallamylverbindungen nicht dieselbe Entschiedenheit in ihren Eigenschaften zeigen, wie die entsprechenden der Aethyl- und Methylreihe.

Fassen wir ferner den Umstand ins Auge, dass Grimm*) bei der Finwirkung von Jodamyl auf Zinnnatrium nur fünf Radikale erhalten konnte, während Löwig sieben Zinnäthyle unter gleichen Umständen erhielt, so scheint es mir hinreichend gerechtfertigt, *dass ein organisches Metallradikal um so entschiedenere Verbindungscharaktere anzeigt, je niederer das Atomgewicht des Kohlenwasserstoffes ist, der hiervon einen Bestandtheil bildet.* Es folgen sich also hierin der Reihe nach Methyl, Aethyl und Amyl.

Da das Amyl schon eine so bedeutende Abnahme der Verwandtschaft zu den Metallen zeigt, so ist es im höchsten Grade unwahrscheinlich, dass der von Canizarro entdeckte Capron- oder der von Buis zuerst dargestellte Caprylalkohol überhaupt ihre Radikale an Metalle abtreten werden.

Untersuchen wir jetzt, ob die Eigenschaften des in dem organischen Radikale vorkommenden Metalls ebenfalls einen Einfluss ausüben, oder ob dieselben allein von dem gepaarten Kohlenwasserstoffe abhängig sind. Wir wählen wieder das Stibäthyl und wir können es zunächst mit dem Arsentriäthyl**) vergleichen.

Während das Stibäthyl sich an der Luft leicht entzündet, ist bei dem Arsenäthyl ein Erwärmen nothwendig, oder es muss sich, auf Fliesspapier getropft, in dem Zu stande feiner Vertheilung befinden. Seine Verbindungen zeigen dieselben Eigenschaften, wie die des Stibäthyls: sie lassen sich aber weniger leicht darstellen; die Chlorverbindung z. B. wurde noch gar nicht erhalten. Nur das salpetersaure Salz ist krystallisirbar, und auch dieses nur in geringem Maasse. Wenn man Arsenäthyl darstellt,

---

*) Siehe dessen Inauguraldissertation: Ueber Jodamyl und dessen Einwirkung auf Zinnnatrium. Breslau 1854. Ds. Journ. LXII, 385.

**) Inauguraldissert. Untersuchung über die Arsenäthyle von Herrn Landolt. Breslau 1853. Jahresberichte f. 1853, pag. 487, in allen chem. Zeitschriften. D. Journ. LX, 385 und LXIII, 283.

indem man die Radikale durch Destillatioa zu erhalten sucht, so erhält man meist Arsentriäthyl; extrahirt man aber mit Aether, so ist der grösste Theil der Verbindung Arsenbiäthyl. Hieraus geht hervor, dass wahrscheinlich Arsenbiäthyl zuerst gebildet wird, und aus diesem durch Unterstützung der Verwandtschaft durch Erwärmen erst Arsentriäthyl entsteht, während doch die Verwandtschaft des Antimons zum Aethyl eine so grosse ist, dass unmittelbar Stibtriäthyl erzeugt wird, die Verbindung Stibbiäthyl aber bis jetzt überhaupt noch nicht dargestellt werden konnte. Dagegen vereinigt sich das Arsentriäthyl ebenfalls leicht mit einem weiteren Atome Aethyl zu Arsenäthylium.

Wenn wir als die charakteristischen Eigenschaften des Stibäthyls die Fähigkeit betrachten können, sich für sich allein mit einem stark elektronegativen Körper, wie Sauerstoff, Schwefel etc. überaus leicht zersetzen zu können, in Verbindungen aber einmal mit diesen gebracht, von grosser Beständigkeit zu sein und in diesen starke elektrochemische Eigenschaften zu besitzen: so ersehen wir aus alle dem Angeführten, dass die ihm entsprechende Arsenverbindung diese Eigenschaften zwar in hohem Grade theilt, aber doch nicht in demselben Maasse besitzt, wie das Stibäthyl. Da nun der Typus der Zusammensetzung wie das organische Radikal in beiden Körpern dieselben sind, so kann der Grund dieser Erscheinung einzig und allein an der schwächeren Verwandtschaftskraft des Arsens zu Aethyl liegen, und es wäre daher jetzt zu untersuchen, ob dieselben Erscheinungen sich auch bei den übrigen Verbindungen dieser Art des Arseniks und des Antimons zeigen.

Cahours und Riche*) haben durch Uebergiessen von Arsennatrium mit Jodmethyl auf dieselbe Weise das Kakodyl erhalten, wie Landolt das Arsenbiäthyl. Es ist bis jetzt noch nicht geglückt, die Verbindung Stibbimethyl oder Stibbiäthyl zu erhalten. Die Verwandtschaft des

*) *Compt. rend. XXXIX, p. 541* und dies. Journ. LXIV, p 198.

Antimons zu den niederen Aetherradikalen ist so gross, dass augenblicklich die dem Ammoniak entsprechenden Verbindungen entstehen. Es liesse sich aber hiernach erwarten, dass, wenn es gelänge, Stibbimethyl aus Stibbiäthyl darzustellen, das Erstere in seinen Eigenschaften dem Kakodyl ziemlich gleich kommen, das Letztere es aber in der grossen Verwandtschaft zu allen Elementen noch übertreffen müsste.

Landolt hat nicht so viele Verbindungen des Arsenäthyliums dargestellt, dass wir ein vollständiges Urtheil über dieselben haben könnten. Vergleichen wir jedoch seine Angaben über die Salze desselben mit denen von Raimund Löwig*) über die Stibäthyliumverbindungen, so fällt es sogleich auf, dass Letztere sich durch eine bedeutend grössere Krystallisationsfähigkeit vor den Arsenäthyliumverbindungen auszeichnen, und dass also auch hier wieder der ausgesprochene Charakter der Antimonverbindung an das Licht tritt.

Dies stimmt auch überein mit der, wie es scheint, grösseren Verwandtschaft des Antimons als des Arseniks zu dem Wasserstoff. Obgleich nämlich Antimonwasserstoff und Arsenwasserstoff in ihren Eigenschaften eine so grosse Aehnlichkeit zeigen, dass es schwer hält, sie von einander zu unterscheiden, so zeigen doch die Beobachtungen von Ruhland wie von Marchand**), dass noch ein zweiter Antimonwasserstoff existirt, welcher wahrscheinlich von der Formel SbH, selbstentzündlich ist, während bei dem Arsen kein diesem entsprechender bekannt ist.

Ausser dem Arsen und dem Antimon ist es allein noch das Wismuth, welches eine Verbindung von der Zusammensetzung des Ammoniaks eingeht. Das Bleiäthyl, $PbAe_3$, ist noch sehr wenig untersucht. Das Wismuth scheint die Grenze der Metalle zu bilden, welche überhaupt mit Aethylen Verbindungen dieser Art bilden. Die

*) Ueber das Stibäthylium und seine Verbindungen. Inauguraldissertation. Breslau 1854, und dies. Journ. LXIV, p. 415.

**) Dies. Journ. XXXIV, p. 381.

ihm nahe stehenden Zink und Cadmium geben schon Verbindungen von anderen Eigenschaften. Das Bistriäthyl*) zeichnet sich durch seine sehr geringe Beständigkeit aus. Es zersetzt sich für sich schon bei 50—60° C., an der Luft zerfällt es augenblicklich in Wismuthoxyd und wahrscheinlich Aethylgas, während es stark raucht. Auch seine Verbindungen zersetzen sich und hinterlassen nach einiger Zeit meist nur Wismuthoxyd, während gasförmige Körper entweichen; auch sie sind sehr unbeständig. Mit Amyl würde das Wismuth keineswegs mehr eine Verbindung, $BiAm_3$, eingehen, da seine Verwandtschaft zum Aethyl schon eine so geringe ist.

Ob Zinknatrium, Quecksilbernatrium ebenfalls Verbindungen des Schemas MAe_3 mit Jodäthyl geben würden, ist noch nicht untersucht; es ist jedoch sehr unwahrscheinlich. Lassen wir nämlich Jodmethyl auf metallisches Arsenik einwirken**), so erhalten wir das Arsenäthylium; das schwächere Jodäthyl giebt das Arsentriäthyl. Dagegen findet sich bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Zink, Quecksilber***) u. s. w. stets nur die Verbindung ZnAe, Hg_2Ae u. s. w. gebildet; niemals aber kommen dabei mehr als ein Atom Aethyl auf ein Atom Metall. Da nun unter gleichen Umständen dort $AsAe_3$, hier ZnAe etc. entsteht, so müssen wir annehmen, dass auch bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Zinknatrium wahrscheinlich nur ein ZnAe gebildet werden würde. Wir sehen hieraus, von welcher Bedeutung die Beschaffenheit des Metalles auf die Bildung eines solchen Radikales ist, und dass von ihr namentlich auch der Typus desselben abhängig ist. Es folgen sich also nach ihren Verwandtschaftsgraden das Antimon, das Arsenik, das Wismuth, sodann in gleicher Linie stehend

---

*) Breed: Ann. d. Ch. u. Ph. LXXXII, p. 106, so wie Jahresberichte 1852. Ausführlicher Dünhaupt: Untersuchungen über Wismuthäthyl und Quecksilberäthyl. Inauguraldissert. Breslau, 1854; sodann dies. Journ. LXI, 399.

**) Cahours und Riche: *Compt. rend. XXXIX, pag. 541.* Dies. Journ. LXIV, pag. 198.

***) Frankland: *Phil. Transact.* f. 1852. Jahresberichte f. 1852.

Zink, Cadmium, Quecksilber. Eine Gruppe für sich allein bilden Zinn und Blei, und es ist wahrscheinlich, dass an diese sich Gold und Platin anschliessen.

Was nun den Typus der Radikale anbelangt, so sind diejenigen Radikale, welche auf ein Atom Metall vier Atome Kohlenwasserstoff enthalten, dem Ammonium in hohem Grade ähnlich; die mit drei Atomen Kohlenwasserstoff dem Ammoniak. Man sollte nun glauben, dass die in die Gruppe der von Frankland hauptsächlich untersuchten Verbindungen*), welche ein Atom Metall auf ein Atom Aethyl enthalten, den Imiden entsprächen. Es ist dies jedoch eben so wenig der Fall, als das Kakodyl, das Arsenbiäthyl, das Stibbiamyl sich an das ihnen analoge Amid anschliessen. Sie bilden vielmehr dem Stibäthyl ähnliche Radikale; ihre Oxyde, Haloïd- und Schwefelverbindungen reihen sich an die des Stibäthyls; ihre Salze krystallisiren gut. Es wäre interessant, gerade bei diesen Körpern höhere Verbindungsstufen darzustellen um die Frage zu entscheiden, ob die Aufnahme jedes Atoms Kohlenwasserstoffes mit der Zunahme der basischen Eigenschaften verbunden ist, oder ob dies allein bei dem vierten Atome der Fall ist.

Aus alle diesem können wir ersehen, dass die besprochenen Körper sich ganz ähnlich den Metallen, ihre Verbindungen den Metallsalzen verhalten. Trotzdem hat Frankland angenommen, sie seien keine selbstständigen Radikale, sondern er hat sie mit den unorganischen Verbindungen SnO, SbO_3, AsO_3 etc. in eine Kategorie gestellt. Von der Erscheinung geleitet, dass bei einigen derselben die Summe der Kohlenwasserstoffatome und der mit den Radikalen sich verbindenden Atome Sauerstoff, Chlor etc. eine constante, und zwar der Summe der Sauerstoffatome der Oxydationsstufen der betreffenden Metalle gleiche ist, glaubt er, dass die Metalläthyle nur Substitutionsformen dieser Oxyde, aber keine organischen Radikale seien. Wenn wir die Wahrheit dieser Ansicht prüfen wollen, so haben

*) Jahresbericht 1849, pag. 418. Jahresbericht 1852, pag. 569.

wir uns zunächst darüber zu einigen, was ein Radikal ist, welches seine wesentlichen Eigenschaften sind, und dann zu untersuchen, ob die hier in Rede stehenden Körper diesen Anforderungen genügen, oder nicht.

Ein organisches Radikal ist nun ein zusammengesetzter kohlenstoffhaltiger Körper, der dieselben elektrochemischen Eigenschaften besitzt, wie irgend ein Element; d. h. er muss eben solche Verbindungsreihen zu bilden im Stande sein, wie dieses, und diese Verbindungen müssen je nach der Natur des Körpers, mit welchem das Radikal zusammengetreten ist, wiederum eine Stelle in der elektrochemischen Spannungsreihe einnehmen können. Es ist also nothwendig, dass die wesentlichen chemischen wie physikalischen Eigenschaften der es zusammensetzenden einfachen Stoffe in ihm aufgehoben sein müssen, und dieselben dürfen durch die gewöhnlichen Reagentien nicht in ihm nachgewiesen werden können, ohne dass seine gänzliche Zerstörung erfolgt.

Alle diese Voraussetzungen werden von den hier zur Sprache gekommenen Verbindungen erfüllt. Fassen wir z. B. das Kakodyl näher ins Auge. Dasselbe bildet mit Sauerstoff zwei Reihen von Verbindungen, welche abermals mit den ihnen elektrisch entgegengesetzten Körpern zusammentreten, genau so wie wir bei dem Chrom z. B. ein basisches und ein saures Oxyd kennen.

Das Arsenik hat die Eigenschaft, innerlich genommen, mit den Wänden des Magens und der Eingeweide spröde Verbindungen zu bilden, und auf diese Weise giftig zu wirken. Das Kakodyl ist zwar ebenfalls ein im höchsten Grade heftiges Gift, aber es stellen sich bei ihm Symptome der Entzündung ein, keineswegs aber die ebengenannten Wirkungen.

Mit Schwefelwasserstoff weder, noch durch irgend ein anderes Reagens auf Arsenik lässt sich dieses im Kakodyl nachweisen; man erhält bei der Anwendung derselben stets nur die betreffenden Kakodylverbindungen.

In gleicher Weise lässt sich bei sämmtlichen Radikalen, welche Metalle enthalten, diese Uebereinstimmung mit der Definition des Radikals nachweisen, wie dies wohl

chon aus dem an andern Orten dieser Schrift Gesagten rsehen worden sein wird.

Der einzige Grund, worauf Frankland seine Ansicht asirt, besteht, wie schon gesagt, in der Regelmässigkeit er Zusammensetzung dieser Körper. Abgesehen aber avon, dass wir niemals eine Theorie allein nach der Zuammensetzung eines Körpers aufstellen dürfen, sondern tets und hauptsächlich die chemischen Eigenschaften mit ı Betracht ziehen müssen, hat dieses Gesetz durchaus eine allgemeine Bestätigung erfahren, sondern es ist nur ine Regel für einige der hierher gehörigen Stoffe.

Wenn Frankland auch einwerfen sollte, dass die von öwig entdeckten Zinnäthyle, wie die von Grimm darestellten Zinnamyle nicht als Gegenbeweisgrund dienen önnen, da sie in ihrer Zusammensetzung, wie in ihren igenschaften mehr den Kohlenwasserstoffen als den dem mmoniak sich anschliessenden organischen Metallverbinıngen gleichen, so muss er doch jedenfalls zugestehen, ass das von ihm selbst entdeckte Zinkäthyl, wie das Zinkethyl und Zinkamyl nicht nur dasselbe Schema der Zuammensetzung, sondern auch ein ähnliches Verhalten eigen, wie Zinnäthyl, Quecksilberäthyl etc. Es ist aber is jetzt in der unorganischen Chemie noch kein Körper ekannt, welcher auf ein Atom Zink zwei Atome Sauertoff enthielte. Wenn daher die Ansicht von Frankland ie richtige wäre, dass die Metalläthylverbindungen nur ubstitutionsformen der unorganischen zusammengesetzten Körper seien, so müsste das Zinkäthyloxyd $Zn\begin{cases}Ae\\O\end{cases}$ einem inkbioxyd $Zn\begin{cases}O\\O\end{cases}$ entsprechen, welches nicht existirt. Nun ommen allerdings in der Chemie Verbindungen vor, von enen wir sicher wissen, dass sie Substitutionskörper eines ndern, uns zur Zeit noch unbekannten Körpers sind; aber s sind dies dann immer sehr complicirte Verbindungen, ie nur schwierig und auf Umwegen zu erhalten sind. Venn jedoch eine dem Zinkäthyloxyde entsprechende Zinkioxyd- oder Zinksulphidreihe existirte, so könnten wir icher sein, dieselbe schon lange erhalten zu haben.

Es wäre ferner im höchsten Grade auffallend, dass das Arsenbiäthyloxyd und das Arsentriäthyloxyd mehr Aehnlichkeit zu einander hätten, als das Arsentriäthyloxyd und das Arsenäthyliumoxyd, während doch das Arsentriäthyloxyd und das Arsenäthyliumoxyd einen gleichen, die erstgenannten beiden Körper aber verschiedene Grundkörper haben, deren Substitutionen sie sein sollen. Wir finden doch sonst durchgängig, dass zwei Körper, die analoge Zusammensetzung haben, bei sonst gleichen Bedingungen, wie sie hier ja stattfinden, einander ähnlicher sind, als Körper, die verschiedenen Typen angehören.

Die Antimonsäure besitzt ganz bestimmt ausgesprochene elektronegative Eigenschaften. Eine Grundbedingung bei jeder Substitution ist aber, dass der elektrochemische Charakter einer Verbindung bei derselben zwar in geringem Maasse geschwächt, nie aber in den vollständig entgegengesetzten übergeführt werden darf. Das Stibtriäthyloxyd wie das Stibäthyliumoxyd sind nun stark basische Oxyde. Die Antimonsäure wäre also durch Substitution von drei resp. vier Sauerstoffatomen durch Aethylatome in eine starke Basis umgewandelt worden: eine Annahme, die der Substitutionstheorie vollständig widerspricht.

Wir müssen immerhin den Grund dieser Regelmässigkeit so lange unerklärt lassen, bis vielleicht weitere Untersuchungen uns das Gesetz derselben aufdecken; keineswegs aber sind wir berechtigt, eine Theorie darüber aufzustellen, welche alle sonstigen Eigenschaften dieser Körper unberücksichtigt lässt und ihnen geradezu entgegengesetzt ist.

Es gereicht mir zur besonderen Genugthuung, am Schlusse dieser Abhandlung Herrn Prof. Löwig öffentlich meinen Dank für die freundliche Güte aussprechen zu können, mit welcher er mich nicht nur mit seinem Rathe, sondern auch bei der Ausführung meiner Arbeiten thätig unterstützt hat.

Breslau, am 12. Juni 1855.

XLVI.
Ueber die Wurzel der *Ononis spinosa.*

Von

Dr. **Heinrich Hlasiwetz,**
Professor der Chemie zu Innsbruck.

(A. d. Ber. d. k. k. Akad. zu Wien. Bd. XV.)

Die Untersuchungen ganzer Pflanzen und Pflanzentheile werden in dem Maasse wünschenswerther, als durch die vorliegenden Arbeiten in dieser Richtung, so fragmentarisch sie sein mögen, es doch schon gelungen ist, gewisse allgemeine Gesichtspunkte aufzustellen, von denen man bei dem Entwurfe eines pflanzen-chemischen Systems wird ausgehen müssen. Das in den folgenden Zeilen Mitzutheilende über die Bestandtheile der *Ononis spinosa* mag hierzu ein kleiner Beitrag sein. Die Wurzel enthält ausser den allen Pflanzen gemeinsamen Hauptbestandtheilen zwei einer näheren Beschreibung werthe, krystallisirbare Stoffe, einen dem Glycyrrhizin sehr verwandten Körper und Citronensäure.

Ononin.

Ueber diesen Körper hat zuerst Reinsch (Buchner's Repertorium. Bd. XXVIII, S. 18) einige Mittheilungen gemacht. Er giebt zu seiner Bereitung eine Vorschrift, die jedoch nach meinen Erfahrungen ein mit einer anderen Substanz gemischtes Präparat giebt, weshalb ich sie nicht weiter benutzt habe. Er lässt die weingeistige Tinctur der Wurzel abdestilliren, bis sich Krystallnadeln ausscheiden. (Diese gehören einer wachsartigen Substanz an, die ich später beschreiben werde.) Ohne diese zu entfernen, dampft er dann bis zur Syrupsdicke ein, wäscht das Extract mit Wasser, und erhält dadurch eine zähe, unlösliche Masse und eine darüber stehende trübe, süsse Flüssigkeit. Die braune Masse digerirt er mit Aether, giesst die ätherische Tinctur ab und zieht endlich den Rückstand von dieser

Behandlung mit 60 p. C. Alkohol aus. Hierbei bleibt ein hellbraunes Pulver ungelöst, welches er sammelt und trocknet. Durch wiederholtes Digeriren mit kaltem Alkohol, um noch die Reste des braunen Extracts zu entfernen, dann Lösen in siedendem Alkohol und Behandeln mit Thierkohle erhielt er den Körper in farblosen Krystallnadeln als vierseitige Prismen.

Nach wiederholten Versuchen, ein gleichförmiges, unvermischtes und unzersetztes Präparat zu erhalten, bin ich bei folgender Bereitungsweise stehen geblieben: Die Wurzel wird mit Wasser etwa eine Stunde lang gekocht; das Decoct, nachdem es durch Absitzen etwas klarer geworden, mit Bleizuckerlösung gefällt und davon ein kleiner Ueberschuss zugefügt.

Man filtrirt den schmutzig lichtbraunen Niederschlag ab; er enthält ausser einer gerbsäure-ähnlichen Substanz und einem glycyrrhizinartigen Körper, eine kleine Menge Citronensäure und stickstoffhaltige Nebenbestandtheile. Er ist nicht mit Vortheil weiter verwendbar.

Aus der abgelaufenen Flüssigkeit wird nun der Ueberschuss des zugesetzten Bleizuckers mit Schwefelwasserstoff entfernt, das Schwefelblei gesammelt, ausgewaschen und in gelinder Wärme schnell getrocknet, dann zerrieben und mit starkem Alkohol 3—4 Mal ausgekocht.

Die vereinigten alkoholischen Flüssigkeiten werden abdestillirt und der Rest zum Krystallisiren hingestellt.

Sie sind mehr oder weniger braun und lassen zuerst etwas Schwefel in kleinen Nadeln herausfallen, den man entfernt. Beim Stehen erhält man dann bald krümlige warzige, gelbgefärbte Massen, die das rohe Ononin darstellen.

Von der grössten Menge des, sie verunreinigenden braunen, harzigen Körpers können sie durch kalten Alkohol befreit werden, den man in einem Verdrängungstrichter durch sie hindurch sickern lässt.

Man krystallisirt dann 4—5 Mal um und entfärbt mit Thierkohle. Das Ononin hat eine Neigung, aus Alkohol in Warzen und Körnern zu krystallisiren. Diese sind mit freiem Auge nicht als Krystalle zu erkennen,

scheinen aber unter dem Mikroskop als Prismen. Es gelingt schwer, es auf diese Weise ganz deutlich krystallisirt und blendend weiss zu erhalten.

Das Ononin ist selbst in starkem Weingeist nur bei längerem Kochen, in Wasser sehr wenig löslich.

Es kann aber, wie manche andere schwerlösliche organische Substanzen, nach längerem Kochen mit Wasser auch von mässig starkem Weingeist aufgenommen werden. Wenn man es in einem Kolben mit Wasser übergiesst, und nach einige Minuten langem Kochen nach und nach starken Alkohol hinzufügt, so erhält man eine nur schwach gefärbte Lösung, die beim Erkalten die grösste Menge des Körpers in Flocken, die aus kleinen, ganz farblosen Prismen bestehen, fallen lässt.

Krystallisirt man dann noch einmal um, so kann man denselben als völlig rein betrachten.

Aus dem, mit Bleizucker entstandenen Niederschlage kann, wenn man ihn in Schwefelblei verwandelt, und dieses eben so behandelt wie das vorige, noch eine kleine Menge Ononin gewonnen werden; allein die Ausbeute steht selten im Verhältniss zu dem Aufwand an Zeit und Alkohol.

Ueberhaupt giebt diese Bereitungsweise vielleicht nicht die ganze in der Wurzel enthaltene Menge dieses krystallisirbaren Körpers, und ich habe aus alkoholischen Auszügen der Wurzel bei abgeändertem Verfahren mehr davon erhalten, allein in diesem Falle waren die Substanzen bei anscheinend äusserer Reinheit immer sehr wechselnd in ihrer Zusammensetzung, davon ich den Grund darin sehe, dass ihnen theils etwas von einem zweiten krystallisirbaren Körper beigemengt war, der durch blosses Umkrystallisiren nicht entfernt wird, und dass vielleicht anderntheils durch die längere Behandlung mit Alkohol, wobei meistens die Bildung von etwas Essigsäure statthat, ein kleiner Theil zersetzt wurde; denn, wie ich zeigen werde, ist dies durch Säuren leicht zu bewirken.

Darum schien mir die angeführte Bereitungsweise die schonendste für die Constitution des Körpers, und diejenige, bei welcher die Beimengung der zweiten Substanz, die

sich in dem wässrigen Decoct wegen ihrer Unlöslichkeit nicht finden kann, ganz vermieden wird.

Uebrigens habe ich, nachdem ich die Hauptreactionen und Zersetzungen des Ononins an meinem Präparat studirt hatte, dieselben mit einer Substanz wiederholt und weiter verfolgt, die ich aus einem chemischen Etablissement bezogen hatte, als ich mich leicht überzeugen konnte, dass für die Darstellung der wichtigsten Zersetzungsprodukte des Ononins diese kleinen Verunreinigungen ohne Belang sind, und identisch mit denen, die mir das Präparat eigener Bereitung geliefert hatte.

Herr H. Trommsdorff in Erfurt, an den ich mich deshalb gewendet hatte, war so gütig, mir seine Darstellungsmethode mitzutheilen:

„Die trockene Wurzel wurde mit Weingeist ausgezogen, der Weingeist von der erhaltenen Tinctur abdestillirt und der Rückstand wiederholt mit warmem Wasser behandelt. Der nicht im Wasser gelöste Theil wurde in Weingeist gelöst, mit Bleiglätte gekocht und filtrirt, das Filtrat bis auf $^1/_8$ abdestillirt und das nach dem Erkalten ausgeschiedene Ononin durch Abpressen und Umkrystallisiren gereinigt. Ferner wurden die durch Behandeln des alkoholischen Extracts mit Wasser erhaltenen Flüssigkeiten mit Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Schwefelblei getrocknet, mit Weingeist mehrmals ausgekocht, die Tinctur abdestillirt, und der getrocknete, zurückbleibende Stoff durch Krystallisiren gereinigt; er schien dem ersten gleich zu sein."

Das reine Ononin besitzt folgende Eigenschaften:

Es ist ganz farblos, stickstofffrei, und besteht aus prismatischen Nadeln oder Blättchen. Diese lösen sich in kaltem Wasser nicht, in siedendem zum kleinsten Theil. Die siedende Lösung trübt sich beim Erkalten; es scheiden sich mikroskopische, büschelförmig vereinigte Nadeln ab. Aether löst es fast gar nicht, siedender Alkohol nach und nach vollständig. Es ist geruch- und geschmacklos. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, löst es sich mit *rothgelber* Farbe, die nach einiger Zeit kirschroth wird.

Betropft man auf einem Uhrglase einige Krystalle mit Schwefelsäure und fügt ein wenig Braunstein hinzu, so erscheint sogleich eine prächtig carminrothe Färbung, die für den Körper etwas Charakteristisches hat. Sie ist übrigens nicht beständig. Das käufliche Präparat giebt bei dieser Behandlung nicht selten eine violette Farbe; diese rührt dann von einem Zersetzungsprodukt her, von dem ich später sprechen werde.

Auf Platinblech erhitzt, schmilzt das Ononin und verbrennt weiterhin mit Flamme. Der Geruch des sich in der Hitze zersetzenden Ononins ist der stickstofffreier Substanzen überhaupt.

Die Kohle verbrennt leicht, ohne Rückstand.

Die Temperatur eines Oelbades, in welchem sich das Ononin in einem papierdünnen Porzellannäpfchen schwimmend befand, musste bis auf 235° C. gesteigert werden, um es zum Schmelzen zu bringen. Schon vor dem Schmelzen aber bräunt es sich, und verbreitet den Geruch sich zersetzender Substanzen.

Die geschmolzene bräunliche Masse erstarrte nach einiger Zeit krystallinisch. Sie hatte 2,65 p. C. an Gewicht verloren, ein Verlust, der jedoch nicht blos als Wasser angenommen werden kann. Die geschmolzene Masse blieb geschmacklos und zeigte die Löslichkeitsverhältnisse wie zuvor.

Die Reaction mit Braunstein und Schwefelsäure war noch dieselbe. Salpetersäure löst das Ononin beim Kochen mit dunkelgelber Farbe; dabei bildet sich Oxalsäure.

Kalte Salzsäure ist ohne sichtbare Wirkung; damit in einer Proberöhre bis zum Sieden erhitzt, löst es sich auf, sofort aber trübt sich die Flüssigkeit von kleinen, mikroskopischen, zu Flocken vereinigten Nadeln, die einem neuen Körper angehören. Wird weiter gekocht, so wird die Flüssigkeit etwas missfarbig und der krystallinische Niederschlag bekommt eine schwachviolette Färbung. In dem Filtrat kann man nach dem Sättigen mit Natronlauge Zucker nachweisen. Kalilauge, und leichter noch Barytwasser, lösen das Ononin beim Kochen. Selbst von viel heisser Ammoniakflüssigkeit wird es nicht aufgenommen.

Die alkoholische Lösung giebt mit Metallsalzen keine Niederschläge; nur Bleiessig fällt weisse Flocken.

Mit Eisenchlorid entsteht keine wesentliche Farbenveränderung. Chlorwasser verändert das Ononin nicht.

Die Analysen des Ononins haben mir gezeigt, dass es schwer ist, den Körper von vollkommener Reinheit zu erhalten. Sie können ohne Weiteres nicht zur Aufstellung einer Formel dienen, und es musste daher nur allein durch die Zersetzungsprodukte eine solche zu erhalten gesucht werden, zumal dasselbe keine brauchbaren salzartigen Verbindungen eingeht.

Ich bemerke betreffs der folgendenden Zahlen, dass zur Verbrennung immer Substanzen verschiedener Bereitung dienten.

Sie waren alle bei 100° getrocknet, bei welcher Temperatur das Ononin nichts an Gewicht verliert.

Zur Verbrennung wurde immer chromsaures Bleioxyd und vorne eine Schicht Kupferoxyd verwendet. Alle in dieser Abhandlung aufgeführten Analysen sind so gemacht; wurde anders verfahren, so ist es angemerkt.

I. 0,2564 Grm. Substanz gaben 0,548 Grm. CO_2 und 0,126 Grm. HO.
II. 0,274 „ „ „ 0,588 Grm. CO_2 und 0,136 Grm. HO.
III. 0,312 „ „ „ 0,672 Grm. CO_2 und 0,154 Grm. HO.
IV. 0,3365 „ „ „ 0,7315 Grm. CO_2 und 0,170 Grm. HO.
V. 0,2395 „ „ „ 0,525 Grm. CO_2 und 0,119 Grm. HO.
VI. 0,3662 „ „ „ 0,8235 Grm. CO_2 und 0,1867 Grm. HO.
VII. 0,355 „ „ „ 0,7911 Grm. CO_2 und 0,1828 Grm. HO.
VIII. 0,3162 „ „ „ 0,716 Grm. CO_2 und 0,1619 Grm. HO.
IX. 0,3664 „ „ „ 0,8135 Grm. CO_2 und 0,1900 Grm. HO.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
C	58,28	58,54	58,61	59,28	59,78	61,32	60,77	61,75	60,55
H	5,45	5,51	5,48	5,61	5,52	5,66	5,72	5,68	5,76
O	35,27	35,95	35,91	35,11	34,70	33,02	33,51	32,75	33,69
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

I—V sind eigene Präparate, VI—IX käufliche, die mehrmals durch Umkrystallisiren gereinigt worden waren.

II ist mit CuO verbrannt; zuletzt wurde Sauerstoff durch die Röhre geleitet.

VI und VIII gaben mit Braunstein und Schwefelsäure eine violette Reaction, alle anderen eine schön rothe.

Von den Zersetzungen, die am meisten die Constitution des Ononins aufzuklären geeignet sind, muss besonders die mit Barytwasser hervorgehoben werden.

Unter dem Einflusse dieses Reagens zerfällt dasselbe in eine Säure, die an Baryt gebunden erhalten wird, und in einen neuen Körper, der in der Reihe der gepaarten Kohlenhydrate seinen Platz findet. Die Säure ist Ameisensäure, das Glucosegenid ist ein bisher unbekanntes, das ich als „Onospin" weiter beschreiben will.

Wenn man Ononin mit Barytwasser in einem Kolben längere Zeit kocht, so löst es sich zuletzt ganz auf.

Die letzten Antheile verschwinden langsam, und erst beim Zugeben neuer Mengen Barytwasser. Die Flüssigkeit ist klar und von reingelber Farbe. Meistens bemerkt man während des Kochens einen schwach aromatischen Geruch.

Beim Auskühlen, und besonders wenn man sie ins Eis stellt, trübt sich die Flüssigkeit; es fällt neben etwas $BaO.CO_2$ ein kleiner Theil des neugebildeten Körpers heraus.

Sie wurde, um diesen seiner übrigen Menge nach zu erhalten, in ein hohes Glasgefäss gebracht und so lange Kohlensäure hindurch geleitet, bis das starke Schäumen ganz aufgehört hatte. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit kaltem Wasser nachgewaschen, hierauf noch feucht

vom Filter genommen und wiederholt mit Wasser ausgekocht.

Die filtrirte heisse Flüssigkeit trübte sich sogleich milchig, und nach dem völligen Erkalten war sie zu einem Brei von kleinen schuppigen Krystallen erstarrt, die einzeln stark lichtbrechend sind. Sie wurden nach dem Abtropfen auf einem Filter 3—4 Mal aus Wasser umkrystallisirt. Um sie völlig farblos zu erhalten, wurde zuletzt Thierkohle angewendet.

Sie halten eine grosse Menge Wasser zurück, und ein volles Filter schwindet nach dem Trocknen zu einer glänzenden Haut zusammen, die leicht vom Papier abgelöst werden kann.

Sie lösen sich auch leicht in Weingeist und krystallisiren daraus in concentrisch gruppirten Nadeln.

Es ist gut, den Barytniederschlag mit einigen Tropfen ganz verdünnter Schwefelsäure anzurühren (gerade nur so viel, dass die Flüssigkeit kaum merkbar sauer reagirt), und dann erst mit heissem Wasser auszuziehen.

Dies bezweckt eine Barytverbindung zu zersetzen, die das Onospin, das sich wie eine schwache Säure verhält, eingeht, und die von der CO_2 nur langsam zersetzt wird.

Ich habe mehrfach bemerkt, dass, wenn der durch CO_2 erzeugte gemischte Niederschlag abfiltrirt und die klare Flüssigkeit über Nacht in einer dem Gefrierpunkt nahen Temperatur hingestellt wurde, sich ein bernsteingelber, harzig aussehender Absatz gebildet hatte, der beim Trocknen ein gesprungenes, gummiähnliches Aussehen annahm.

Er ist, von der Flüssigkeit getrennt, in Weingeist leicht löslich und besteht aus Baryt und Onospin in wechselnden Verhältnissen. Die weingeistige Lösung, freiwillig verdunstet, fängt nach tagelangem Stehen an, Krystallpunkte zu bilden. Schwefelsäure zersetzt die weingeistige Lösung, die von $BaO.SO_3$ abfiltrirte Flüssigkeit giebt wieder krystallisirtes Onospin. — Wenn es sich überhaupt nicht darum handelt, auch die in der Flüssigkeit vorhandene, an Baryt gebundene Säure zu erhalten, so zersetzt man eben so gut gleich anfangs statt mit CO_2 mit SO_3. —

Nur ist jeder auch geringe Ueberschuss dieser Säure zu vermeiden, weil sie beim Kochen das Onospin zersetzt.

Wurde die von dem durch CO_2 entstandenen gemischten Barytniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, so fiel unter CO_2-Entwickelung noch ein Antheil Baryt heraus, der durch die überschüssige CO_2 gelöst war.

Es wurde nun, nachdem auch dieser entfernt war, im Wasserbade wieder eingedampft.

Beim Auskühlen der so concentrirten Flüssigkeit bemerkte man nur noch geringe Ausscheidungen, die entfernt werden mussten.

War endlich die Flüssigkeit bis auf ein ganz kleines Volumen gebracht, so dass sie eine ölige Consistenz hatte, so bildeten sich in ihr nach 1—2 Tagen harte, körnige, zu Gruppen vereinigte Krystalle eines Barytsalzes.

Dasselbe hat sich als *ameisensaurer Baryt* erwiesen.

Es bestand aus kleinen Prismen, löste sich leicht in Wasser und war in Alkohol unlöslich. Von der anhängenden gelben Mutterlauge konnte es, zerrieben, zuerst durch Waschen mit Alkohol, dann mit ganz wenig eiskaltem Wasser befreit werden; es war dann ganz weiss. Der Geschmack ist bitter, etwas salzig.

Charakteristisch ist der Geruch nach verbranntem Zucker, den es beim Erhitzen ausstösst. Dabei wird es braun, bläht sich auf, und die Gase brennen mit Flamme. Der Rückstand brennt sich langsam ganz weiss. — In Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, konnte mit dem Filtrat sogleich beim Kochen die Reduction einer Silberlösung bewirkt werden. — Ich habe, um ganz sicher zu sein, ameisensauren Baryt dargestellt, und mich überzeugt, dass die Art seines Krystallisirens in kleinen Mengen, wobei die Flüssigkeit sehr mit eingedampft werden muss, in solchen Krystallanhäufungen ganz dieselbe ist. Das aus Ononin erhaltene Salz erwies sich in jeder Weise damit identisch.

Endlich bestätigt dies die Analyse bes bei 100° getrockneten Salzes.

I. 0,6294 Grm. Substanz gaben 0,250 Grm. CO_2 und 0,060 Grm. HO.

II. 0,5592 „ „ „ 0,570 BaO+SO_3.

In 100 Theilen:

		Berechn.	Gefunden.
C_2	12	10,56	10,83
H	1	0,88	1,05
O_3	24	21,12	21,15
BaO	76,6	67,44	66,97
	113,6	100,00	100,00

Die Bildung von Ameisensäure beim Kochen des Ononins mit Barytwasser kann auch leicht wahrgenommen werden, wenn man die Barytflüssigkeit statt mit Kohlensäure mit Schwefelsäure zersetzt, wie vorhin angegeben. Zu dem Ende wurde diese Zersetzung durch Schwefelsäure mit grösster Vorsicht ausgeführt, indem fortwährend mit Reagentien der Punkt aufgesucht wurde, wo die Flüssigkeit weder Baryt, noch Schwefelsäure mehr enthielt. Als dies erreicht war, reagirte die Flüssigkeit noch stark sauer. Um die in ihr noch enthaltenen letzten Antheile Onospin herauskrystallisiren zu lassen, wurde sie über Nacht in Eis gestellt.

Das Filtrat wurde nun destillirt.

Mit dem Destillat, welches einen schwachen Geruch nach Essigsäure hat und sauer reagirt, ist es leicht, die Reductionsversuche der Ameisensäure zu wiederholen.

Im Rückstand von der Destillation fanden sich nur noch Spuren von Onospin, die sich leicht als solche erkennen liessen; seine Farbe war von kleinen Mengen zersetzter Substanz etwas bräunlich.

Onospin.

Der auf die vorhin beschriebene Weise erhaltene Körper erscheint nach öfterem Umkrystallisiren aus Wasser vollkommen weiss, trocknet auf dem Filter zu einer glänzenden Haut ein, und besteht aus kleinen, unter dem Mikroskop tafelförmig ausgebreiteten Krystallen. Sie lassen sich aus ihrer verfilzten Form nur durch Zerreiben mit den Fingern bringen und werden dabei etwas elektrisch.

In siedendem Wasser lösen sie sich in jeder Menge, die Lösung ist wasserklar und erstarrt nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei.

Weingeist löst die Krystalle leicht. Sie schiessen daraus in strahlig gruppirten Prismen wieder an.

In Aether sind sie fast unlöslich.

Kaustische Alkalien und Ammoniak lösen sie leicht, Säuren fällen sie wieder. Aus der letzteren Lösung krystallisirten sie nach freiwilligem Verdampfen des Ammoniaks unverändert. Mit concentrirter Schwefelsäure auf einem Uhrglase übergossen, lösen sie sich mit rothgelber Farbe; einige Körnchen Braunstein dazu gebracht, verändern diese in ein schönes Dunkelcarminroth.

Die Reaction ähnelt der durch Schwefelsäure aus Salicin erzeugten, nur ist die Farbe intensiver.

Salpetersäure oxydirt den Körper unter Oxalsäure-Bildung. Die wässrige Lösung giebt ausser mit Bleiessig, mit andern Metallsalzen keine Niederschläge.

Salpetersaures Silberoxyd wird auch beim Kochen davon nicht reducirt. Auf Platin erhitzt, schmilzt das Onospin und verbrennt, weiter erhitzt, mit Flamme und einem etwas an Zucker erinnernden Geruch ohne Rückstand.

In einer Glasröhre erhitzt, sublimirt ein ganz kleiner Theil. Der Schmelzpunkt liegt bei 162°. Die Temperatur konnte aber bis 200° gesteigert werden, ohne dass eine Zersetzung bemerkbar war. Es erstarrte gummiähnlich zu einer gesprungenen Masse und verlor nichts an Gewicht.

Die geschmolzene Masse wird beim Zerreiben sehr elektrisch, ist etwas hygroskopisch und wird opak, und während die Krystalle fast geschmacklos sind, bemerkt man nach dem Schmelzen einen bitterlich adstringirenden Geschmack. Siedendes Wasser löst das geschmolzene Onospin wieder auf, und es scheidet sich wie früher krystallinisch aus.

Eine sehr empfindliche Reaction giebt Eisenchlorid mit der wässrigen und weingeistigen Lösung.

Es ist eine dunkel kirschrothe Färbung, die der durch Phloridzin erzeugten fast ganz gleich ist.

Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure zersetzen beim Erhitzen das Onospin. Es löst sich zunächst auf, und hierauf fallen sogleich Krystalle heraus, die sich an den Glaswänden hinaufziehen. Die Flüssigkeit davon abfiltrirt und neutralisirt, zeigt sehr entschiedene Zuckerreactionen, sowohl nach Trommer's als nach Pettenkofer's Methode.

Das Onospin als solches reducirt eine alkalische Kupferoxydlösung nicht.

Die zur Analyse dienenden Substanzen waren von verschiedener Bereitung und bei 100° getrocknet; dabei war ihr Gewicht nach achtstündigem Trocknen unverändert geblieben.

I. 0,329 Grm. Substanz gaben 0,727 Grm. CO_2 und 0,180 Grm. HO.
II. 0,277 „ „ „ 0,615 Grm. CO_2 und 0,150 Grm. HO.
III. 0,311 „ „ „ 0,6846 Grm. CO_2 und 0,1686 Grm. HO.
IV. 0,3522 „ „ „ — Grm. CO_2 und 0,190 Grm. HO.
V. 0,303 „ „ „ 0,664 Grm. CO_2 und 0,1674 Grm. HO.
VI. 0,2402 „ „ „ 0,5291 Grm. CO_2 und 0,134 Grm. HO.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	60,26	60,54	60,03	—	59,72	60,07
H	6,08	6,01	6,02	5,9	6,13	6,19
O	33,66	33,45	33,95	—	34,15	33,74
	100,00	100,00	100,00	—	100,00	100,00

I—IV ist aus Wasser krystallisirt; V ist geschmolzene Substanz (scheint dabei ein wenig zersetzt); VI aus Alkohol krystallisirt, zerrieben, und bei 100° getrocknet.

Das Onospin ist ein sogenanntes Glucosegenid, ein gepaartes Kohlehydrat. Ich habe sorgfältig verglichen, und die gefundene Zusammensetzung bestätigt es, dass es nicht identisch ist mit einem der bereits bekannten ähnlich constituirten Körper. Seinem Verhalten nach

schliesst es sich einerseits an das Salicin, zum andern an Phloridzin. Unter dem Einflusse von Schwefelsäure oder Salzsäure zerfällt es leicht in seine Paarlinge. Den einen derselben will ich, um der gewählten Nomenclatur zu folgen, *Ononetin* nennen.

Die Formeln des Onospins sowohl, als die des Ononetins suchte ich auf demselben Wege festzustellen, der die des Phloridzins und Quercitrins constatiren half, durch eine quantitative Bestimmung des Zuckers.

Dem Resultate dieser Versuche will ich jedoch die Beschreibung der Darstellung und Eigenschaften des Ononetins, und die Art, den Zucker zu gewinnen, vorausschicken.

Ononetin.

Als das beste Verfahren, diesen Körper rein zu gewinnen, fand ich, das Onospin in etwa dem zehnfachen Gewicht Wasser vertheilt in einem Kolben auf dem Sandbade zu erhitzen, bis es klar aufgelöst ist, dann mässig verdünnte Schwefelsäure tropfenweise zuzusetzen, bis eine kleine Trübung constant zu bleiben anfängt. Wenn man nun die Flüssigkeit in einer, dem Sieden nahen Temperatur erhält, so bemerkt man bald, wie sich in derselben eine Menge kleiner, klarer Tröpfchen bilden, die sich vermehren, und am Boden zu einer schwach gelbgefärbten schweren, öligen Masse von geschmolzenem Ononetin sammeln.

Die überstehende Flüssigkeit wird endlich wieder klarer, und die Zersetzung ist dann vollendet. Nach dem Erkalten erstarrt das Ononetin zu einer krystallinischen Masse, von der man die Flüssigkeit abgiesst und die man aus starkem Alkohol, worin es sich leicht löst, umkrystallisirt.

Die Krystalle sind strahlige, oder bündelförmig vereinigte, oft sehr lange, spröde Prismen, die bei grösseren Mengen auch eine beträchtliche Dicke erreichen, und stark lichtbrechend sind. Häufig treten sie auch federförmig gruppirt auf.

Um mich ihrer Reinheit ganz zu versichern, habe ich sie zerrieben, mit Salzsäure, die mit sehr wenig Wasser verdünnt war, erhitzt, mit Wasser gut abgewaschen, und nochmals aus Alkohol umkrystallisirt. Sie sind nach einigem Umkrystallisiren farblos.

Es hat keine Vortheile, concentrirte Säure zur Zersetzung des Onospins anzuwenden, indem hierbei eine theilweise Zersetzung erfolgt. Erhitzt man kleine Mengen Onospin in einer Proberöhre mit starker Salzsäure, so löst es sich auf; gleich nachher erfüllt sich die Flüssigkeit mit kleinen Krystallen von Ononetin, die bräunlich sind, während auch die Flüssigkeit eine röthliche Farbe annimmt. In grösseren Mengen schmilzt bei dieser Zersetzung das Ononetin gleichfalls zu grossen, schweren Tropfen, die daher auch stark gefärbt sind. Es ist dann schwer, das Produkt durch blosses Umkrystallisiren zu reinigen; auch Thierkohle entfärbt es nur sehr wenig. Verfährt man dagegen wie angegeben, so erscheint das geschmolzene Ononetin höchstens weingelb, die darüber stehende Flüssigkeit bleibt ganz wasserhell.

Diese Flüssigkeit enthält Zucker, der leicht zu erhalten ist. Ich habe sie mit frisch gefälltem reinen, kohlensauren Bleioxyde versetzt, bis alle saure Reaction verschwunden war, filtrirt, mit Schwefelwasserstoff behandelt, um eine Spur Blei daraus zu entfernen, und im Wasserbade eingedampft. Wenn sie etwas concentrirt wird, fallen wohl noch einige Krystalle von Ononetin heraus; denn dieses ist im Wasser nicht ganz unlöslich. Davon nochmals abfiltrirt und in gelinder Wärme verdampft, hinterbleibt ein sehr süsser, gährungs- und krystallisationsfähiger Syrup, über dessen Natur alle Zuckerreactionen, die er aufs Prägnanteste giebt, keinen Zweifel lassen. Von der Analyse dieses Zuckers musste ich abstehen, weil ich die, nach einigen Tagen entstandenen krümlichen Krystalle nicht trocken erhalten konnte. Sie schmolzen im Wasserbade zu einem zähen Syrup, der selbst nach tagelangem Trocknen weich blieb. —

Das Ononetin zeigt folgendes Verhalten:

Aus Alkohol krystallisirt, ist es in Wasser fast unlöslich. Wenn man es aber unmittelbar gefällt, z. B. aus alkalischer Lösung durch Salzsäure, mit viel Wasser erhitzt, so löst sich ein Theil auf, der nach dem Erkalten als stark glänzende, verfilzte Nadeln die Flüssigkeit erfüllt. Im warmen Aether löst es sich in kleiner Menge. Am leichtesten lösen es Alkalien. Die ammoniakalische Lösung nimmt beim Stehen an der Luft nach und nach eine schöne, dunkelgrüne Farbe an, die einer Cr_2O_3-Lösung gleicht. Versetzt man eine solche grüne Flüssigkeit mit Salzsäure, so fällt ein dunkelrother, flockig harziger Körper heraus, der sich in Alkohol mit prächtig rother Farbe löst.

Aehnliche rothe, harzartige Zersetzungsprodukte sind auch von Saligenin, Phloretin und Olivil bekannt.

Unter den Metallsalzen fällt nur basisch-essigsaures Bleioxyd eine Lösung von Ononetin. Das Ononetin schmilzt bei 120° ohne Zersetzung und erstarrt strahlig, krystallinisch. Vorher bei 100° getrocknet, wobei es nichts an Gewicht verlor, zeigte es nach dem Schmelzen einen Verlust von 1,86 p. C. Wasser.

Auf Platinblech erhitzt, stösst es einen zum Husten reizenden Dampf aus, brennt dann mit Flamme und hinterlässt eine leicht verbrennliche Kohle. Es ist nicht sublimirbar.

Mit Schwefelsäure und Braunstein zeigt es die, schon beim Ononin und Onospin erwähnte rothe Reaction, nur ist sie hier wo möglich noch empfindlicher. Ohne Zweifel verdanken die beiden genannten Körper dieselbe Farbenerscheinung dem Ononetin, die es als Paarling enthalten. Eben so prägnant ist die dunkelrothe Reaction mit Eisenchlorid. Mit Salpetersäure erhitzt, schmilzt das Ononetin wie ein Harz, und wird dann unter Verbreitung eines heftig zu Thränen reizenden Geruches oxydirt. In der Flüssigkeit befindet sich Oxalsäure und, wie es scheint, Pikrin- oder Oxypikrinsäure.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben folgende Zahlen:

I. 0,3834 Grm. Substanz gaben 0,9734 Grm. CO_2 und 0,197 Grm. HO.

II. 0,310 „ „ „ 0,788 Grm. CO_2 und 0,156 Grm. HO.

III. 0,371 „ „ „ 0,9446 Grm. CO_2 und 0,197 Grm. HO.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.
C	69,24	69,32	69,43
H	5,71	5,59	5,88
O	25,05	25,09	24,54
	100,00	100,00	100,00

Jede Probe war von anderer Bereitung; III. war etwas gefärbt.

Als der sicherste Anhaltspunkt zur Feststellung der Formeln für die drei bisher beschriebenen Körper, die sämmtlich im innigsten Zusammenhange stehen, musste offenbar die Ermittelung des Zuckers erscheinen, den die beiden enthalten. Das Onospin, als der am leichtesten rein zu erhaltende, dessen Zersetzung ohne alle Schwierigkeit erfolgt, schien dazu am geeignetsten.

Ich bediente mich für diesen Zweck nach dem Verfahren von Fehling einer alkalischen Kupferoxydlösung, wovon 10 C. C. 0,05 Grm. Traubenzucker entsprachen.

Die gewogenen Mengen Onospin wurden in kleinen Kölbchen in siedendem Wasser gelöst, und zu beiläufig 10 C. C. der Lösung 20 Tropfen verdünnte Schwefelsäure ($1 SO_3 : 8 HO$) gesetzt, hierauf, als die Zersetzung durch Bildung von ölartig geschmolzenem Ononetin eingeleitet war, dieselbe auf dem Sandbade bei circa 90° vollenden lassen, wo die Mischung $1^1/_2$ Tage lang digerirte.

Der grösste Theil des Ononetins war als geschmolzener Tropfen am Boden, ein kleiner Theil befand sich krystallinisch in der Flüssigkeit.

Es wurde nun abfiltrirt, und bis zum Aufhören der sauren Reaction ausgewaschen. Die Flüssigkeit wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und bis auf 200 C. C. verdünnt. 10 C. C. der CuO-Lösung mit 40 C. C. Wasser befanden sich, zum Sieden erhitzt, in einer Schale, die Zucker-

ıung wurde aus der Bürette so lange eingetragen, bis
ı Reaction in einer Blutlaugensalzlösung, die mit HCl
gesäuert war, aufhörte.

. 0,303 Grm. Onospin gaben 0,0917 Zucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$) = 30,2 p. C.

. 0,316 „ „ „ 0,0952 Zucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$) = 30,1 p. C.

. 0,290 „ „ „ 0,0854 Zucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$) = 29,4 p. C.

. 0,289 „ „ „ 0,0862 Zucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$) = 29,8 p. C.

Diese Bestimmungen weisen also im Mittel 29,9 p. C. ıcker aus. Ich glaube nicht zu fehlen, wenn ich als nde Zahl 30 annehme. Geht man, wie bei allen ähnlich nstituirten Verbindungen von der Annahme aus, dass Aeq. Zucker gebildet worden sei, so entsprechen die, in p. C. Zucker enthaltenen 12 Theile Kohlenstoff 12 Aeq. hlenstoff.

Für das Ononetin bleibt dann im Onospin: 60,27—12 48,27 Theile Kohlenstoff.

Wenn nun 12 Theile Kohlenstoff 12 Aeq. entsprechen, entsprechen 48 Theile 4 × 12 = 48 Aeq. Kohlenstoff. ıraus folgt, dass das Ononetin in seiner Formel 48 Aeq. enthält. Unter dieser Voraussetzung berechnet sich dielbe zu $C_{48}H_{22}O_{13}$. Diese verlangt in 100 Theilen:

		Berechnet.	Gefunden.		
C_{48}	288	69,56	69,24	69,43	69,32
H_{22}	22	5,31	5,71	5,88	5,59
O_{13}	104	25,13	25,05	24,54	25,09
	414	100,00	100,00	100,00	100,00

Es hatten ferner 0,280 Grm. bei 100° getrockneter ıbstanz 0,005 Wasser verloren = 1,86 p. C. Die Formel

$$C_{48}H_{21}O_{13} + HO$$

ːrlangt 2,17 p. C.

Die Bestimmung des Ononetins bei der Zersetzung ːs Onospins quantitativ auszuführen, gelingt wegen der ıeilweisen Löslichkeit desselben im Wasser nicht. Die echnung ergiebt 69,5 p. C.; gefunden wurde zwischen) und 65 p. C.

Das Onospin seinestheils müsste nun weiter eine Formel mit 48 + 12 = 60 C. besitzen. Mit den gefundenen Procenten übereinstimmend, ergiebt sich:

$$C_{60}H_{34}O_{25}.$$

In 100 Theilen:

		Berechn.	Gefunden.				
C_{60}	360	60,60	60,26	60,54	60,03	60,07	—
H_{34}	34	5,72	6,08	6,01	6,02	6,19	5,9
O_{25}	200	33,68	33,66	33,45	33,95	33,74	—
	594	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	

Hiernach ist das Zerfallen des Onospins durch Säuren in folgender Weise ausdrückbar:

$$\underbrace{C_{60}H_{34}O_{25}}_{\text{Onospin.}} = \underbrace{C_{48}H_{22}O_{13}}_{\text{Ononetin.}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker.}}.$$

Berücksichtigt man endlich, dass die Muttersubstanz des Ononins, neben dem Onospin beim Behandeln mit BaO-Wasser Ameisensäure geliefert hat, so scheint es geboten, in der Formel desselben 62 Aeq. Kohlenstoff anzunehmen, und nur auf diesem Umwege wird sich aus den mitgetheilten Analysen die richtige Zusammensetzung herausfinden lassen. Es scheint mir, dass dieselbe sich nach der Formel: $C_{62}H_{34}O_{27}$ regelt, welche in 100 Th. verlangt:

		Berechnet.	Gefunden.		Mittel a. 9 Versuchen.
C_{62}	372	59,80	59,28	59,78	59,87
H_{34}	34	5,46	5,61	5,52	5,60
O_{27}	216	34,74	35,11	34,70	34,53
	622	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Zersetzungen durch Alkalien sind bekanntlich meistens von Wasseraufnahme begleitet; auch hier wird angenommen werden müssen, dass die Spaltung des Ononins in dieser Weise vor sich geht:

$$\underbrace{C_{62}H_{34}O_{27}}_{\text{Ononin.}} + 2HO = \underbrace{C_{60}H_{34}O_{25}}_{\text{Onospin.}} + \underbrace{C_2H_2O_4}_{\text{Ameisensäure.}}$$

Nach dieser Anschauung hat das Ononin seinen nächsten Verwandten in dem Populin, für welches Piria die rationelle Zusammensetzung fand*):

*) Ann. d. Ph. Bd. LXXXI, S. 246 und dies. Journ. LV, p. 321.

$$\underbrace{C_{40}H_{22}O_{16}}_{\text{Populin.}} = \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure.}} + \underbrace{\underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Saligenin.}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker.}}}_{\text{Salicin.}} - 4HO.$$

$$\underbrace{C_{62}H_{34}O_{27}}_{\text{Ononin.}} = \underbrace{C_2H_2O_4}_{\text{Ameisensäure.}} + \underbrace{\underbrace{C_{48}H_{22}O_{18}}_{\text{Ononetin.}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker.}}}_{\text{Onospin.}} - 2HO.$$

Welcher näheren Deutung die Formel des Ononetins unterliegt, die ich blos als empyrische anführen kann, muss ich mir vorbehalten, in der Folge zu ermitteln. Sie ist vorläufig eben so unbestimmt, als die des Phloretins, Quercetins, Arctuvins, Saligenins etc., die wohl alle noch einer Auflösung gewärtig sein müssen.

Es lässt sich, bis zu einem gewissen Grade, das Ononin auch vergleichen mit der Amygdalinsäure, der Verbindung von Ameisensäure, Zucker und Bittermandelöl.

$$\underbrace{C_{40}H_{26}O_{24}}_{\text{Amygdalinsäure.}} + HO = \underbrace{C_2HO_3}_{\text{Ameisensäure.}} + \begin{cases} C_{14}H_6O_2 = \text{bitt. Mandelöl.} \\ C_{24}H_{20}O_{20} = \text{Zucker.} \end{cases}$$

$$\underbrace{C_{62}H_{34}O_{27}}_{\text{Ononin.}} + HO = \underbrace{C_2HO_3}_{\text{Ameisensäure.}} + \begin{cases} C_{48}H_{22}O_{13} = \text{Ononetin.} \\ C_{12}H_{12}O_{12} = \text{Zucker.} \end{cases}$$

Das Ononin ist indifferent. Die Amygdalinsäure ist eine der schwächsten Säuren, ihre Salze sind nicht krystallinisch.

Mit Zugrundelegung dieser Thatsachen, denen ich in den mitgetheilten Formeln keinen Zwang angethan zu haben glaube, wird es nun auch leicht sein, die Zersetzung zu erklären, die das Ononin mit Säuren (HCl oder SO_3) erfährt.

Heisse Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure löst das Ononin völlig auf. Sehr bald aber erfüllt sich die Flüssigkeit mit flockigen Krystallen eines neuen Körpers, die beim längeren Erwärmen oder Kochen blassviolett gefärbt erscheinen. Man muss hierbei den Inhalt des Kolbens fortwährend in einer kreisenden Bewegung erhalten, weil sonst da, wo die Glaswände heisser werden,

besonders bei Anwendung von Schwefelsäure, sich derselbe mit rother Farbe zersetzt.

Die Flüssigkeit schäumt ein wenig, und nach einigem Sieden hat sich das, früher deutlich krystallinische Ononin in einen flockigen Brei verwandelt, der nur unter dem Mikroskop als krystallinisch erkannt werden kann. Es wurde alles auf ein Filter gebracht, und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen. Die Farbe der Masse zieht ins Röthliche oder Violette, die durchlaufende Flüssigkeit ist meistens gelb gefärbt.

Ich habe den Körper theils durch wiederholtes Umkrystallisiren aus starkem Alkohol, worin er nicht leichter löslich ist, als Ononin selbst, theils so gereinigt, dass ich ihn in Ammoniak auflöste, die klar filtrirte Lösung mit Salzsäure nur so viel versetzte, dass die grösste Menge der Substanz herausfiel, während die Flüssigkeit noch alkalisch reagirte.

In dieser alkalischen Flüssigkeit bleibt der färbende Theil, der durch theilweise Zersetzung der Substanz durch die Säure entstanden ist, gelöst, und kann ausgewaschen werden, während der Niederschlag der Substanz rein weiss, aufgequollen und gallertartig erscheint, wie Thonerde.

Nachdem er mit Wasser, worin er unlöslich ist, gehörig ausgewaschen war, wurde er zwischen Papier abgepresst und aus starkem Alkohol umkrystallisirt. Er fällt schnell aus der heissen alkoholischen Lösung in kleinen Krystallen heraus.

Die von dem rothen Körper abfiltrirte Flüssigkeit enthält wieder Zucker. Es genügt anzuführen, dass er ganz auf die, beim Onospin beschriebene Weise erhalten worden war, und vollständig dieselben Eigenschaften zeigte.

Die gebildeten Krystalle jedoch sind nicht, wie man vielleicht vermuthen könnte, Ononetin, aber dasselbe kann doch wieder daraus dargestellt werden. In der That entspricht die Zusammensetzung derselben der, nach den früheren Erörterungen nahe liegenden Ansicht, dass sie das Ameisensäure gebende Atom mit dem Ononetin verbunden enthalten.

Ihre Analyse hat ergeben:

I. 0,2872 Grm. Substanz gaben 0,7474 Grm. CO_2 und 0,125 Grm. HO.

II. 0,339 „ „ „ 0,880 Grm. CO_2 und 0,150 Grm. HO.

In 100 Theilen:

		Berechnet.		Gefunden.	
				I.	II.
C	50	300	70,75	70,79	70,97
H	20	20	4,71	4,91	4,83
O	13	104	24,54	24,30	24,20
		424	100,00	100,00	100,00

Die Substanz war bei 100° getrocknet; I. ist mit Kupferoxyd und Sauerstoff, II. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt. Die Formel: $C_{50}H_{20}O_{13}$, die ich darauf berechnet habe, erklärt das Zerfallen des Ononins mit Säure ohne Schwierigkeit. Unter HO-Ausscheidung bildet sich Zucker und der neue Körper:

$$\underbrace{C_{62}H_{34}O_{27}}_{\text{Ononin.}} = C_{50}H_{20}O_{13} + C_{12}H_{12}O_{12} + 2HO.$$

Die Richtigkeit dieser Ansicht ganz zu beweisen, müsste unter passender Behandlung $C_{50}H_{20}O_{13}$ wieder Ononetin und Ameisensäure liefern.

Und wirklich genügt es, den Körper eine Zeit lang mit Barytwasser zu kochen, worin er sich leicht auflöst, und dann zu verfahren, wie ich es schon früher angegeben habe, so erhält man einen, durch die CO_2 abgeschiedenen, zusammen backenden Niederschlag, der (besonders auf Zusatz von sehr wenig Schwefelsäure, um allen Baryt zu entfernen) mit Alkohol sehr leicht eine Lösung giebt, aus der Ononetin krystallisirt, während in der Flüssigkeit ameisensaurer Baryt enthalten ist, der beim vorsichtigen Abdampfen gleichfalls krystallinisch zu erhalten ist.

Ich hatte von diesen Substanzen nicht Mengen zur Verfügung, die mir erlaubt hätten, diese beiden Produkte anders als qualitativ zu bestimmen, allein es ist sehr leicht, sich ihrer Identität durch alle bisher aufgeführten Reactionen zu versichern.

Die Spaltung von $C_{50}H_{20}O_{13}$ könnte in folgender Weise vor sich gehen, wobei wieder HO gebunden wird:

$$C_{50}H_{20}O_{13} + 3HO = \underbrace{C_{48}H_{22}O_{13}}_{\text{Ononetin.}} + \underbrace{C_2HO_3}_{\text{Ameisens.}}$$

Dieser Körper, den man hiernach *Formonetin* nennen könnte, ist ausgezeichnet durch eine prächtig violette Reaction, die er (am besten auf einem Uhrglase) mit SO_3 und MnO_2 giebt. Sie erscheint etwas langsamer als die rothe des Ononetins und Onospins, ist aber nichts destoweniger eben so empfindlich.

Er löst sich kaum in Wasser und Aether, völlig nur in kochendem Alkohol, ist geschmacklos, giebt keine Niederschläge mit Metallsalzen und keine Reaction mit Eisenchlorid; Alkalien lösen ihn leicht und zersetzen ihn beim Kochen. Ammoniak verändert seine Zusammensetzung nicht.

Ich will, um den Zusammenhang der mitgetheilten Formeln überschaulich zu machen, dieselben sammt der Art ihrer Spaltungen noch einmal hersetzen:

Ononin mit Barytwasser zersetzt:
(Aufnahme von HO, Bildung von Onospin und Ameisensäure.)

$$\underbrace{C_{62}H_{34}O_{27}}_{\text{Ononin.}} + 2HO = \underbrace{C_{60}H_{34}O_{25}}_{\text{Onospin.}} + \underbrace{C_2H_2O_4}_{\text{Ameisens.}}$$

Ononin mit Säure behandelt:
(Bildung eines Paarlings von Ononetin und dem Atom der Ameisensäure; der Zucker geht in Lösung.)

$$\underbrace{C_{62}H_{34}O_{27}}_{\text{Ononin.}} = \underbrace{C_{50}H_{20}O_{13}}_{\text{Formonetin.}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker.}} + 2HO$$

Onospin mit Säure behandelt:
(Zerfällt in Ononetin und Zucker.

$$\underbrace{C_{60}H_{34}H_{25}}_{\text{Onospin.}} = \underbrace{C_{48}H_{22}O_{13}}_{\text{Ononetin.}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker.}}$$

Formonetin mit Barytwasser zersetzt:
(Bildet wieder Ononetin und Ameisensäure unter Aufnahme von Wasser.)

$$\underbrace{C_{50}H_{20}O_{12}}_{\text{Formonetin.}} + 3HO = \underbrace{C_{48}H_{22}O_{12}}_{\text{Ononetin.}} + \underbrace{C_2HO_3}_{\text{Ameisens.}}$$

Je nach ihrem Zusammentreten geben also Zucker, meisensäure und Ononetin drei neue Verbindungen von differentem oder schwach saurem Charakter.

Wenn man bedenkt, dass die Formeln des Zuckers ıd des Ononetins selbst wieder einer weiteren Auflösung hig sein müssen, so gehört das Ononin wohl mit zu den mplicirtesten Pflanzensubstanzen, die bis jetzt aufgenden worden sind.

Endlich lässt sich vielleicht für die abgehandelten erbindungen noch eine andere Auffassung geltend machen, enn sie auch noch des thatsächlichen Beweises bedarf. e sei inzwischen nur mit dem Vorbehalt hergesetzt, in r Folge ihre Rechtfertigung zu versuchen.

Erhöht man dem Wasserstoffgehalt des Ononins, Onosns, Ononetins und Formonetins um ein Aequivalent, was, ıne die Uebereinstimmung der berechneten und gefunenen Resultate zu beeinträchtigen, geschehen kann*), so

*)

		Berechn.	Gef. i. Mittel.
C_{62}	372	59,71	59,87
H_{35}	35	5,61	5,60
O_{27}	216	34,68	34,53
Ononin	623	100,00	100,00

		Berechn.	Gef. i. Mittel.
C_{48}	288	69,40	69,33
H_{23}	23	5,54	5,72
O_{13}	104	25,06	24,95
Ononetin	415	100,00	100,00

		Berechn.	Gef. i. Mittel.
C_{60}	360	60,70	60,15
H_{35}	35	5,88	6,04
O_{25}	200	33,42	33,81
Onospin	595	100,00	100,00

		Berechn.	Gef. i. Mittel.
C_{50}	300	70,58	70,88
H_{21}	21	4,93	4,87
O_{13}	104	24,49	24,25
Formonetin	425	100,00	100,00

lässt sich das Ononin betrachten als Onospin, in welchem Wasserstoff ersetzt ist durch das Radikal der Ameisensäure:

$$C_{60}\left(\begin{matrix}H_{24}\\ C_2HO_2\end{matrix}\right)O_{25} = \underbrace{C_{62}H_{25}O_{27}}_{\text{Ononin.}}$$

Ferner könnte das Ononetin bestehend gedacht werden aus:

$$\left.\begin{matrix}C_{16}H_9O_3\\ C\ _{6}H_7O_5\\ C_{16}H_7O_5\end{matrix}\right\} = \underbrace{C_{48}H_{23}O_{13}}_{\text{Ononetin.}}$$

$$C_{16}H_9O_3 \text{ wäre} = C_{14}\left(\begin{matrix}H_6\\ C_2H_3\end{matrix}\right)O_3;\ (C_{14}H_7O_3.HO = \text{Saligenin.})$$

$$C_{16}H_7O_5 \quad \text{„} \quad = C_{14}\left(\begin{matrix}H_4\\ C_2H_3\end{matrix}\right)O_5;\ (C_{14}H_5O_5.HO = \text{Salicyls.})$$

Dann bestünde das Formonetin aus:

$$\left.\begin{matrix}C_{16}\left(\begin{matrix}H_8\\ C_2HO_2\end{matrix}\right)O_3\\ C_{16}\quad H_7\quad O_5\\ C_{16}\quad H_7\quad O_5\end{matrix}\right\} - 2HO = \underbrace{C_{50}H_{21}O_{13}}_{\text{Formonetin.}}$$

Das Ononin gehörte somit in die Zimmtreihe der Leguminosen *).

Die Wurzel der *Ononis spinosa* enthält ausser dem Ononin noch einen zweiten krystallisirbaren Körper, der sehr einfach gewonnen werden kann, und auf dessen Vorhandensein man bei der Darstellung des Ononins Rücksicht nehmen muss, weil er dieses Präparat sonst leicht verunreinigen kann, wie bei zwei der angegebenen Methoden etwa.

Wenn man die Wurzel mit Weingeist auskocht, und die stark braun gefärbte Tinctur abdestillirt, bis der Rückstand die Consistenz eines dünnen Syrups hat, so scheiden sich nach einigen Tagen Krystalle aus, die von der Flüssigkeit durch ein Leinenfilter getrennt werden können.

Sie sind noch stark gefärbt; durch Pressen zwischen Papier, Waschen mit kaltem Alkohol und Lösen in sie-

---

*) Rochleder's Phytochemie. S. 264.

ndem Alkohol lassen sie sich reinigen. Man braucht dazu ie ziemliche Menge, denn sie sind schwer löslich.

Mit Thierkohle entfärbt sich die noch gelbe Lösung trächtlich, und beim Erkalten und freiwilligen Verdunsten iiessen nadelförmige Krystalle an, die durch wiederholtes inigen blendend weiss erhalten werden.

Es sind kleine, zarte Krystallhärchen, verfilzt, die lter überziehend, beim Trocknen sehr schwindend, schön asglänzend, sehr leicht, und bei gelindem Reiben stark ktrisch werdend, geruch- und geschmacklos.

Sie lösen sich in Wasser gar nicht, in Aether sehr enig, aber völlig in siedendem Alkohol. Eine solche isung wird von Wasser reichlich gefällt, und dieses Verlten kann auch zur Reinigung des Körpers benutzt erden.

Auf Platinblech erhitzt, schmelzen sie farblos, und erarren krystallinisch. Weiter erhitzt, verbreiten sie einen, tfernt an Weihrauch erinnernden Geruch, brennen mit amme und hinterlassen eine leicht verbrennliche Kohle.

Sie sind stickstofffrei. Die alkoholische Lösung reart neutral, und giebt mit Metallsalzen keine Niederhläge.

Salpetersaures Silberoxyd wird beim Kochen nicht ducirt. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich it gelblicher Farbe; Braunstein verändert diese nicht. — on Salzsäure und Kalilauge werden sie auch beim Kochen cht verändert. In Ammoniak sind sie unlöslich, dagen leicht löslich in erwärmtem Terpentinöl.

Analysen der bei 100° getrockneten Substanz.

I. 0,2415 Grm. Substanz gaben 0,7075 Grm. CO_2 und 0,246 Grm. HO.

II. 0,304 „ „ „ 0,891 Grm. CO_2 und 0,3115 Grm. HO.

III. 0,3212 „ „ „ 0,9387 Grm. CO_2 und 0,326 Grm. HO.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.
C	79,89	79,93	79,70
H	11,31	11,36	11,27
O	8,80	8,71	9,03
	100,00	100,00	100,00

Die einfachste Formel, die diesen Zahlen entspricht, ist $C_{12}H_{10}O$.

		Berechn.	Gef. i. Mittel.
C_{12}	72	80,00	79,84
H_{10}	10	11,11	11,31
O	8	8,98	8,86
	90	100,00	100,00

Verhalten gegen Chlor. Wenn man bei gewöhnlicher Temperatur Chlor über die Substanz leitet, so wird sie kaum verändert. Befindet sich dieselbe aber in einem Apparate, den man gleichzeitig im Wasserbade erhitzen kann, so beginnt alsbald die Entwickelung von Salzsäure, die Masse bräunt sich ein wenig und nimmt ein krümliches amorphes, geflossenes Ansehen an. Man muss, um die Einwirkung vollständig zu machen, die zusammenbackende Substanz mehrmals herausnehmen, zerreiben, und wieder dem Chlor aussetzen.

Als die Entwickelung von Salzsäure geringer zu werden anfing, wurde die Temperatur des Bades durch Kochsalz erhöht, und als keine Salzsäure mehr fortging, unterbrochen.

Die entstandene harzähnliche Masse war weder in Wasser noch Alkohol, sondern nur in Aether, und zwar in diesem sehr leicht löslich. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb sie als ein amorphes Pulver, das nach dreimaligem Auflösen und Wiederverdunsten weiss erschien.

Es ist in Ammoniak und Kali unlöslich, schmilzt in warmer Salpetersäure, oxydirt sich, und Silberlösung weist in der Flüssigkeit Chlor nach; mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, wird es bräunlich; Braunstein verändert die Farbe nicht. Es schmilzt auf Platin und verbrennt mit harzigem und Salzsäure-Geruch. Die Substanz wurde bei 100° getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt.

0,232 Grm. Substanz gaben 0,489 Grm. CO_2 und 0,149 Grm. HO.

0,281 „ „ „ (mit CaO geglüht) 0,313 Grm. AgCl.

In 100 Theilen:

		Berechn.	Gefund.
C_{12}	72	57,8	57,4
H_9	9	7,2	7,1
Cl	35,5	28,4	27,5
O	8	6,6	8,0
	124,5	100,00	100,00

Es ist demnach 1 Aeq. Chlor an die Stelle von 1 H getreten. Unterwirft man den reinen Körper mit wasserfreier Phosphorsäure der trocknen Destillation, so erhält man ein Oel von theerartigem Geruch. Es ist gelblich; ich konnte es mir nicht in solcher Menge verschaffen, um es reinigen und analysiren zu können.

Wahrscheinlich ist es ein Kohlenwasserstoff = $C_{12}H_9$. Eigenschaften und Verhalten stellen diese Substanz jenen indifferenten wachsähnlichen Körpern an die Seite, wie man sie z. B. bei der Darstellung des Phloridzins aus der Wurzelrinde der Aepfelbäume gewinnt, und wie man sie als Cerin, Ceroxylin, Cerosin, Myricin u. s. w. aus anderen Pflanzen dargestellt und beschrieben hat.

Grosse Aehnlichkeit hat dieselbe ferner mit dem Betulin von Hess; mit mehreren Harzen, einigen Wachsarten, dem Lactucon und dem Wurmsamenöl hat dieselbe eine fast gleiche procentische Zusammensetzung.

Soll sie durch einen eigenen Namen unterschieden werden, so möchte sie vielleicht am besten *Onocerin* heissen.

Citronensäure.

Sie findet sich an Kalk gebunden, und wurde erhalten, als die Abkochung der Wurzel, die mit Bleizucker ausgefällt war, mit Schwefelwasserstoff von überschüssigem Blei befreit und langsam bis zur Syrupsdicke eingedampft wurde.

Nach langem Stehen setzen sich kleine, geschmacklose Krystalle ab. Auf Leinwand abgetropft, zwischen Papier von dem Syrup abgepresst, mit kaltem Wasser ge-

waschen, in siedendem gelöst und so gereinigt, geben sie nach dem Zersetzen mit Schwefelsäure eine Lösung, die vom Gyps abfiltrirt nach wochenlangem Stehen harte, stark saure Krystalle liefert. Sie besassen alle Eigenschaften der Citronensäure.

Glycyrrhizin und Zucker.

Reinsch beschrieb als „Ononid"*) einen, dem Glycyrrhiyin ähnlichen Stoff, der in seinen Eigenschaften diesem sehr nahe kommt, und sich nur durch den, anfangs bitterlichen Geschmack unterscheidet.

Ich habe diesen Körper auch seiner Zusammensetzung nach untersucht und gefunden, dass diese eine ziemlich wechselnde ist; er zeigt Verhältnisse, die es wahrscheinlich machen, dass demselben reines Glycyrrhizin zu Grunde liegt, und dass man es hier nur mit Produkten einer angehenden Oxydation zu thun hat. Solche braune, glycyrrhizinähnliche Substanzen wurden erhalten:

a) Durch Ausfällen des wässrigen Decocts der Wurzel mit Schwefelsäure. Es entsteht ein flockiger, schmutzig brauner Niederschlag, den man absitzen lässt, und im Gefässe selbst durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser auswäscht, bis die saure Reaction aufhört.

Er wird dann getrocknet, in warmem absoluten Alkohol gelöst und die filtrirte Lösung auf dem Wasserbade verdampft.

Man wiederholt dieses Verfahren, so lange der absolute Alkohol noch einen Rückstand beim Auflösen hinterlässt.

b) Wenn man aus dem weingeistigen Wurzelauszug das Onocerin auskrystallisiren lässt und der rückständige dunkelbraune Syrup an der Luft verdunstet, so scheidet er sich binnen zwei bis drei Tagen in ein dunkelbraunes, in Wasser unlösliches Harz und eine darüber stehende dickliche, honiggelbe, klare, sehr süsse Flüssigkeit.

---

*) Buchner's Repertorium XXVI und XXVIII.

Diese Letztere enthält neben viel Zucker auch eine gewisse Menge solchen Glycyrrhizins. Wenn man sie mit Wasser verdünnt, wobei sie sich meistens trübt, und dann mit Schwefelsäure versetzt, die Fällung behandelt wie a), so hinterbleibt ein im Aeussern von dem Ersteren nicht verschiedener Körper.

c) Wenn man ferner den harzigen braunen Absatz mit Wasser gut auswäscht, dann in Alkohol löst, die Lösung mit alkoholischer Bleizuckerlösung versetzt, und den braunen Niederschlag unter Alkohol mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit eindampft und wie früher reinigt, so hinterbleiben stets braune, glänzende Extracte, die sich zu einem lichtbraunen Pulver zerreiben lassen, in kaltem Wasser schwer löslich sind, dagegen sehr leicht, wenn dieses nur eine Spur Kali enthält, in Aether sich gar nicht, in heissem Wasser mehr lösen, deren alkoholische Lösung von Blei-, Silber-, Quecksilber- und Kupfersalzen gefällt wird, die in alkalischer Lösung bei langem Kochen etwas Kupferoxyd zu Oxydul reduciren, sich in Schwefelsäure lösen und mit Wasser fällbar sind, von Salpetersäure oxydirt werden, und auf Wasserzusatz einen weissen Niederschlag erzeugen, die mit einem Worte geradezu alle Eigenschaften des Süssholz-Glycyrrhizins zeigen, nur mit dem Unterschiede, dass ihr Geschmack nicht sogleich jene ekelhafte Süssigkeit hat, sondern anfangs bitterlich ist, und erst hinterher anhaltend kratzend süss wird.

Die Substanz klebt anfangs im Munde zusammen wie ein Harz. Sie reagirt sauer, enthält aber keine Spur Schwefelsäure.

In wie weit diese Substanzen mit Glycyrrhizin übereinkommen, mögen die folgenden Analysen zeigen, die auf verschiedene Weise, und aus älterer und jüngerer Wurzel dargestellt sind. Sie waren bei 100° getrocknet.

I. 0,4535 Grm. Substanz gaben 1,022 Grm. CO_2 und 0,259 Grm. HO.

II. 0,4515 „ „ „ 0,988 Grm. CO_2 und 0,246 Grm. HO.

III. 0,4515 Grm. Substanz gaben 0,9795 Grm. CO_2
und 0,2436 Grm. HO.

IV. 0,352 „ „ gaben 0,7615 Grm. CO_2
und 0,2025 Grm. HO.

V. 0,3592 „ „ gaben 0,762 Grm. CO_2
und 0,2072 Grm. HO.

I nach c bereitet; II nach a; III nach a von anderer Wurzel; IV nach a von anderer Wurzel; V nach b.

In 100 Theilen:

I.

		Berechn.	Gefunden.
C_{36}	216	61,7	61,5
H_{22}	22	6,3	6,3
O_{14}	112	32,0	32,2
	350	100,0	100,0

II.

		Berechn.	Gefunden.
C_{36}	216	59,7	59,6
H_{22}	22	6,0	6,0
$O_{15,5}$	124	34,3	34,4
	362	100,0	100,0

		Berechnet.	Gefunden.	
			III.	IV.
C_{36}	216	59,0	59,1	59,0
H_{22}	22	6,0	6,0	6,4
O_{16}	128	35,0	34,9	34,6
	366	100,0	100,0	100,0

V.

		Berechn.	Gefunden.
C_{36}	216	57,6	57,8
H_{23}	23	6,1	6,4
O_{17}	136	36,3	35,8
	375	100,0	100,0

Nach Lade's Untersuchung ist Glycyrrhizin $= C_{36}H_{22}O_{12} + 2HO$. Die analysirten Substanzen verhalten sich demnach wie Oxyde wasserfreien Glycyrrhizins mit Ausnahme des aus dem süssen Syrup b V abgeschiedenen, von dem ich jedoch bemerken muss, dass sein Geschmack kaum bitter war, und sich dem des wahren Glycyrrhizins am meisten näherte.

$C_{36}H_{22}O_{12}$ = Süssholz-Glycyrrhizin.

I. $C_{36}H_{22}O_{14}$
II. $C_{36}H_{22}O_{15,5}$
III. und IV. $C_{36}H_{22}O_{16}$
V. $C_{36}H_{23}O_{17}$

Es ist möglich, dass in der frischen Wurzel, die mir bis jetzt noch nicht zu Gebote stand, wahres Glycyrrhizin enthalten ist, und dass sich dieses erst beim Trocknen und Liegen nach und nach in dieser Weise verändert hat.

Die süsse Flüssigkeit, deren ich oben unter b) erwähnte, enthält ausser dem unter der Analyse V. genannten Glycyrrhizin noch viel Zucker und Kalk, dem das Glycyrrhizin überhaupt seine Löslichkeit verdanken mag.

Sie wurde von dem Ueberschuss der SO_3 mit kohlensaurem Baryt befreit, und die filtrirte Flüssigkeit wieder eingedampft.

Sie hatte dann die äusseren Eigenschaften des flüssigen Theiles des Bienenhonigs, seinen Geschmack und Geruch, gab natürlich sehr entschiedene Zucker-Reactionen und liess sich mit Hefe leicht in Gährung versetzen. Sie löste sich in Alkohol, konnte aber weder zum Trocknen noch Krystallisiren gebracht werden. Bei langem Stehen an der Luft bekam dieser Syrup einen bitterlichen Geschmack.

Styphninsäure. Die bei der Behandlung der Wurzel mit Weingeist erhaltenen harzigen Rückstände gaben beim Oxydiren mit Salpetersäure neben Oxalsäure ziemlich viel Oxypikrinsäure.

Die Masse löst sich mit dunkelrothbrauner Farbe, schäumt sehr stark beim Erwärmen, wird dann orangegelb, während sich ein Harz von derselben Farbe abscheidet.

Nach $1\frac{1}{2}$stündiger Einwirkung wurde abgegossen und abgedampft. Es schieden sich beim Stehen schöne prismatische Krystalle aus, die mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Sie waren von gelblicher Farbe, bitterem Geschmacke, in Alkohol und Wasser löslich, in einer Glasröhre schnell erhitzt, verpufften sie und verbreiteten den Geruch nach Bittermandelöl und Blausäure. Aus einer Lösung in Kali schieden sich bald schöne, orangerothe Prismen eines Kalisalzes ab.

Sie wurden unter der Luftpumpe getrocknet und mit vorgelegten Kupferspähnen analysirt.

0,4078 Grm. Sbstz. gaben 0,4267 CO_2 und 0,0687 HO.

		Berechn.	Gefund.
C_{12}	72	29,4	28,5
H_3	3	1,2	1,8
N_3	42	17,2	
O_{16}	128	52,2	
	245	100,0	

Asche. Dieselbe wurde von Herrn Friedr. Bukeisen in meinem Laboratorium analysirt. Er fand sie bestehend aus:

Kali	15,76
Natron	3,78
Chlornatrium	2,09
Kalk	20,87
Bittererde	13,37
Eisenoxyd	2,49
Manganoxydul	Spuren
Kieselsäure	4,85
Phosphorsäure	7,93
Schwefelsäure	8,88
Kohlensäure	8,60
Kohle und Sand	12,60
	101,22

XLVII.
Ueber einige Doppelcyanüre.

Von

Franz Reindel,

(Assistent am chemischen Laboratorium zu Nürnberg.)

Alle bis jetzt dargestellten Doppelcyanüre, deren Repräsentant das Kaliumeisencyanür:

$$4KCy, 2FeCy + 6aq$$

bildet, lassen sich in folgende allgemeine Formeln zusammenfassen:

$$4RCy, 2FeCy$$

$$\left.\begin{matrix}2R\\2M\end{matrix}\right\} 4Cy, 2FeCy$$

$$\left.\begin{matrix}R\\3fe\end{matrix}\right\}4Cy, 2FeCy$$

$$\left.\begin{matrix}R\\M\\2fe\end{matrix}\right\}4Cy, 2FeCy^{*})$$

Verfasser dieses stellte sich nun die Aufgabe, solche :rbindungen darzustellen, deren chemischer Ausdruck rch:

$$\left.\begin{matrix}R\\3M\end{matrix}\right\}4Cy, 2FeCy \text{ und}$$

$$\left.\begin{matrix}2R\\M\\X\end{matrix}\right\}4Cy, 2FeCy$$

:geben ist, wobei unter R, M und X Metalle der Alkalien ıd alkalischen Erden zu verstehen sind.

Die Basis für die Darstellung derartiger Doppelcyanüre ldete die bekannte Reaction zwischen Kaliumeisencyanid ıd Aetzkali in Gegenwart von einem reducirenden Agens. ; musste dabei nothwendig die Frage entstehen, ob es cht möglich sei, durch Anwendung von anderen Basen ıd einem kräftigen Reductionsmittel, wie etwa von Krüelzucker, Kaliumeisencyanür zu erhalten, in welchem ein ıeil des Kaliums durch Ammonium, Natrium u. s. w. setzt ist. Die Entstehung derselben wäre durch die leichung:

$$3KCy, Fe_2Cy_3 + RO = \left.\begin{matrix}3K\\R\end{matrix}\right\}4Cy, 2FeCy + O$$

ırgestellt. In dieser Weise lassen sich nun in der That st aus allen Doppelcyaniden, welche der Formel des then Blutlaugensalzes entsprechen, correspondirende ranüre herstellen. In Folgendem sollen einige der schon ıalysirten beschrieben werden.

Kalium-Ammonium-Eisencyanür, $\left.\begin{matrix}3K\\NH_4\end{matrix}\right\}4Cy, 2FeCy + 6\,aq.$

ıbergiesst man in einer Flasche gepulvertes Kaliumeisen-

*) Es sind hier die Gerhardt'schen Formeln angenommen, weil :h die Bildungsweise und die chemische Zusammensetzung der ten beschriebenen Cyanüre leichter, ja man könnte fast sagen, r dadurch erklären lässt.

cyanid und Krümelzucker (ungefähr im Verhältniss von 20 : 1) mit Ammoniak, und lässt die Flüssigkeit unter öfterem Umschütteln mehre Tage stehen, so bemerkt man, dass ihre anfangs dunkle Färbung nach und nach in eine hellere, im Verlauf von 8—14 Tagen rein gelbe übergeht. In den meisten Fällen scheiden sich bei Anwendung grösserer Quantitäten in kurzer Zeit gelbe Krystalle ab. Der Stöpsel der Flasche darf nicht zu fest aufgesetzt werden, weil durch die theilweise gasförmigen Oxydationsprodukte des Krümelzuckers leicht ein Zerspringen derselben hervorgerufen werden könnte. Ueberschüssiges Ammoniak hat nicht den mindesten schädlichen Einfluss, unter allen Umständen wurde stets ein constantes Produkt erhalten. Obwohl das reine Kalium-Ammonium-Eisencyanür sich ohne Zersetzung bis zum Krystallisationspunkte abdampfen lässt, so ändert sich doch dieses Verhalten bei Gegenwart von unzersetztem Krümelzucker und Ammoniak; es ist daher am besten, um das Salz zugleich von den es begleitenden Oxydationsprodukten zu befreien, dasselbe durch Weingeist niederzuschlagen, und dann aus Wasser mehrmals umzukrystallisiren.

So werden hellgelbe quadratische Tafeln erhalten, die leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser löslich sind, zwischen 80—100° C. schon sich theilweise zersetzen und bei höherer Temperatur Blausäure und Cyanammonium entwickeln. Die Niederschläge mit Metalllösungen sind ganz dieselben, wie bei Gebrauch von gewöhnlichem Kaliumeisencyanür; — mit Kali, Natron u. s. w. erhitzt, entwickelt sich Ammoniak, indem entsprechende Cyanüre gebildet werden.

Bei der Analyse dieser Verbindungen wurden zur Bestimmung der Alkalien zwei ganz verschiedene Methoden angewendet. Da Verfasser sich durch Versuche überzeugt hat, dass im Kaliumeisencyanür das Cyan sich mit einer ziemlichen Genauigkeit in der Form von Kupfereisencyanür bestimmen lässt, demnach auch eine vollständige Zersetzung des Doppelcyanürs stattfindet, so wurde in einem Fall die zu untersuchende Substanz durch überschüssiges Chlorkupfer kochend niedergeschlagen, aus dem Filtrat das Cu

durch Schwefelwasserstoff gefällt, filtrirt, im Wasserbad abgedampft und auf gewöhnliche Weise mit Platinchlorid das Kalium und Ammonium bestimmt. Nach der zweiten Methode wurde die Zersetzung der Cyanverbindung nach dem von Bolley angegebenen Wege durch Glühen mit einem Gemenge von schwefelsaurem und salpetersaurem Ammoniak bewirkt, der Rückstand mit Aetzammoniak zur Abscheidung des Eisenoxyds digerirt, filtrirt, abgedampft und gewogen.

Die bessern Analysen des Kalium-Ammonium-Eisencyanürs lieferten folgende Resultate:

Substanz.	Kupfereisencyanür.	Cyanproc.
0,265	0,226	38,86
0,622	0,5225	38,58

Aus 0,622 des Cyanürs wurden erhalten 1,481 Kaliumplatinchlorid und Platinsalmiak. Durch Glühen ergab sich als Rückstand 0,949, welcher nach dem vollständigen Auswaschen 0,606 metallisches Platin hinterliess. Der Chlorkaliumverlust betrug also 0,343, welchem 0,180 Ka entsprechen. Die Menge des Kaliums in 100 ist demnach $= \frac{0{,}180 . 100}{0{,}622} = 28{,}9$. Nun sind weiter 0,343 KCl in 1,124 Kaliumplatinchlorid enthalten, es ergiebt sich daraus $1{,}481 - 1{,}124 = 0{,}357$ Platinsalmiak. Der Ammoniumgehalt desselben, oder was dasselbe, derjenige in 0,622 Kalium-Ammonium-Eisencyanür beträgt 0,029 oder in 100 =

$$\frac{0{,}029 . 100}{0{,}622} = 4{,}65.$$

Das Kalium wurde noch auf dem oben angegebenen Wege neben dem Eisen bestimmt.

I. Substanz.	Fe_2O_3	KO, SO_3
0,702	0,141	0,458

0,141 Fe_2O_3 entsprechen 0,0973 Fe. Der Eisengehalt in 100 ist also $\frac{0{,}0973 \times 100}{0{,}702} = 13{,}86$.

0,458 KO, SO_3 enthalten 0,206 Kalium oder 100 Kalium-Ammonium-Eisencyanür $= \frac{0{,}026 . 100}{0{,}702} = 29{,}35$.

II. Substanz.	Fe_2O_3	$KOSO_3$
1,117	0,2215	0,733

0,2215 Fe_2O_3 entsprechen 0,1548 Fe. Daraus folgt für 100 Substanz $\frac{0,1548 . 100}{1,117} = 13,88$.

0,733 KO, CO_2 enthalten 0,341 Kalium oder 100 Theile des analysirten Cyanürs $\frac{0,341 . 100}{1,117} = 30,5$.

Diese Analysen ergaben also im Mittel:

K	29,58	86,87
NH_4	4,65	
Fe	13,87	
Cy	38,77	
HO	13,13	

Die oben aufgestellte Formel erfordert:

K	29,28	86,55
NH_4	4,48	
Fe	13,94	
Cy	38,85	
HO	13,45	
	100,00	

Kalium-Natrium-Eisencyanür, $\left.\begin{matrix}3K\\Na\end{matrix}\right\}$ 4Cy, 2FeCy + 7aq, wird erhalten durch Behandeln von Kaliumeisencyanid und Krümelzucker mit Aetznatron, oder durch Erhitzen dieser Basis mit der Auflösung des vorigen Salzes. Zur Abscheidung und Reindarstellung dieser Verbindung bedient man sich ebenfalls des Weingeistes als Fällungsmittel. Man erhält das Kalium-Natrium-Eisencyanür in der Form von glasglänzenden, nicht verwitternden, rhombischen Tafeln, die den quadratischen ziemlich nahe stehen und sowohl in heissem als in kaltem Wasser leicht auflöslich sind. Bei einer Temperatur unter 200° verlieren sie bloss das Krystallwasser.

Die Analysen wurden im Allgemeinen wie im vorigen Falle ausgeführt.

I. Wasserbestimmung.

1,455 Substanz verloren bei vollständigem Trocknen im Wasserbade 0,221, dieser Verlust entspricht 15,13 p. C.

1,237 ergaben Gewichtsabnahme: 0,1875, welche für 100 Theile Cyanür 15,15 p. C. beträgt.

II. Cyanbestimmung.

Substanz.	Kupfereisencyanür.	Cyan.
0,724	0,596	37,84
0,981	0,804	37,71

Da diese Resultate, wie auch theils die bei der Analyse der vorigen Verbindung, zu hoch ausgefallen sind, so scheint daraus hervorzugehen, dass es nicht möglich ist, beim Trocknen im Wasserbade dem Kupfereisencyanür das Wasser vollständig zu entziehen.

III. Bestimmung der Alkalien und des Eisens.

1,210 Substanz gaben 0,235 Fe_2O_3 oder 0,1635 Fe. Der Eisengehalt für 100 Theile Kalium-Natrium-Eisencyanür beträgt darnach: 13,60. Ausserdem wurden erhalten 0,974 KO, SO_3 und NaO, SO_3, welche mit BaCl gefällt 1,364 BaO, SO_3 lieferten. In diesem sind 0,468 SO_3 enthalten. Nun muss, wenn die Quantität des schwefelsauren Kalis mit x bezeichnet wird, nothwendigerweise sein:

$$\frac{40}{87,2}x + \frac{40\,(0,974 - x)}{71} = 0,468,$$

woraus:

$$1 = 0,771 \text{ KO}, SO_3 \text{ und}$$
$$0,974 - 0,771 = 0,203 \text{ NaO}, SO_3.$$

Da diese 0,345 K und 0,0656 Na ergeben, so muss der K- und Na-Gehalt in 100 Theilen 28,51 K und 5,45 Na betragen.

Eine zweite derartige Analyse ergab 13,51 Fe, 29,01 K und 5,23 Na.

Um das Kalium auch direct zu bestimmen, wurde das Filtrat, welches bei der zweiten Cyanbestimmung (mit 0,981 Substanz) erhalten wurde, nachdem das Cu vollständig ausgefällt war, mit Platinchlorid im Wasserbade abgedampft. Das Gewicht des Kaliumplatinchlorid betrug: 1,717, der Kaliumgehalt desselben berechnet sich auf 0,275. Für 100 Theile Kalium-Natrium-Eisencyanür ergiebt dies 28,03 K.

Fassen wir diese Resultate zusammen, so folgt daraus:

K	28,18
Na	5,34
Fe	13,56
Cy	37,75
HO	15,14
	99,97

Die aufgestellte Formel verlangt:

K	28,29
Na	5,55
Fe	13,47
Cy	37,54
HO	15,15
	100,00

Alle Umwandlungen der Doppelcyanide in Doppelcyanüre geschehen mit viel grösserer Leichtigkeit durch Anwendung von schwefligsauren Alkalien. Dennoch ist hier der Krümelzucker als Reductionsmittel vorgezogen worden, weil die Trennung von den schwefelsauren Alkalien so grosse Schwierigkeiten darbietet.

Leitet man durch die Lösung des Kalium-Natrium-Eisencyanürs Cl-Gas, so tritt KCl aus, und es entsteht wahrscheinlich ein Salz von der Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix}2K\\ Na\end{matrix}\right\} 3Cy, Fe_2Cy_3 + x\,aq,$$

welches, so wie die daraus darzustellenden Verbindungen:

$$\left.\begin{matrix}2K\\ 2Na\end{matrix}\right\} 4Cy, Fe_2Cy_3 \text{ und } \left.\begin{matrix}2K\\ Na\\ NH_4\end{matrix}\right\} 4Cy, 2FeCy$$

einer nähern Untersuchung unterworfen werden.

Da Verfasser sich auch mit den Abkömmlingen des Natriumeisencyanids beschäftigt, so ist er im Stande, über einige dieser Verbindungen Notizen zu geben.

Das bei gewöhnlicher Lufttemperatur krystallisirte *Natriumeisencyanid* bildet, wie Bette angiebt, rubinrothe Prismen (quadratische?) mit abgestumpften Seitenkanten, *zerfliesst* aber nicht, sondern überzieht sich nach und nach mit einem gelben Pulver, verwittert. Dieser Wasserverlust geht sehr langsam vor sich.

Vorstehende Untersuchung ist in dem unter der Leitung des Hrn. Prof. Wagner stehenden chemischen Laboratorium der Königl. Gewerbschule zu Nürnberg ausgeführt worden.

XLVIII.

Ueber den Marienbader Mineralmoor.

Von
Prof. Dr. C. G. Lehmann
zu Leipzig.

(A. d. Jahrbüchern d. Med. vom Verf. mitgetheilt.)

Es ist für die physiologischen Forscher in der Pharmakologie von jeher ein sehr grosser Uebelstand gewesen, dass zur Ermittlung der Wirkungsweise eines Arzneimittels meistens erst dessen chemische Constitution näher erforscht werden musste, ehe man sich damit beschäftigen konnte, das Verhalten der fraglichen Substanzen zu den verschiedenen Säften des thierischen Organismus zu untersuchen und die nähern und entferntern Wirkungen eines solchen Mittels auf den gesunden und kranken Körper zu ermitteln. Wir brauchen nicht daran zu erinnern, welche Schwierigkeiten sich noch heute den Forschungen der Pharmakologen nicht blos bei Untersuchung der Wirkungen solcher Stoffe wie Pflanzensäfte, Harze u. s. w. entgegenstellen, sondern selbst bei der einfacherer organischer Materien, die als Arzneimittel angewendet werden. Müssen doch nicht nur die Verbindungsweisen, sondern auch die vielfachen Spaltungsverhältnisse einer organischen Substanz bekannt sein, ehe man daran gehen kann, ihre Umwandlungen im thierischen Organismus und ihre Wirkungen auf die thierischen Functionen zu studiren. Man kann sich in allen neuern Lehrbüchern der Pharmakologie davon überzeugen, wie sehr die Untersuchungen über die Wirkungsweise der complicirteren Arzneistoffe hinter denen der einfachern zurückstehen. Nur in Bezug auf die Mineralwässer stossen wir auf das Gegentheil; diese sind meistens den genauesten und sorgfältigsten, mehrfach wiederholten Analysen unterworfen worden, und doch fehlt es meistens noch an gediegenen physiologischen Forschungen über die Einwirkung derselben auf den Gesammtstoff-

wechsel und auf dessen einzelne Provinzen. Während man täglich neue, mit den verschiedensten Substanzen geschwängerte Wässer als heilkräftig zu Bädern empfiehlt, hat man noch kaum die Wirkung des einfachsten Wasserbades auf den thierischen Organismus studirt. Erst in der allerneuesten Zeit ist dieser Gegenstand von mehren Forschern zum Objecte ihrer wissenschaftlichen Bestrebungen gewählt und durch wenige, obwohl hinreichend mühevolle und mit Aufopferung verbundene Untersuchungen manches schöne Resultat gewonnen worden. Die wissenschaftliche Diätetik gelangt gerade durch solche Forschungen zu der innigsten Verknüpfung mit der Pharmakologie und einer rationellen Therapie, und wir glauben, dass auf diesem Wege der Medicin ein eben so reiches und fruchtbares Feld erschlossen wird, wie dies in neuerer Zeit nur durch die pathologische Anatomie geschehen ist. Die noch so sehr vermisste rationelle Therapie wird gewiss in solchen Forschungen ihren wahren Ausgangspunkt finden; denn ohne dass zunächst der Einfluss der einzelnen Heilmittel auf den generellen Stoffwechsel und dessen einzelne Partien erforscht ist, wird die Heilmittellehre nie auf den Namen einer wahrhaft wissenschaftlichen Disciplin Anspruch machen können. Wenn wir glauben, dass erst der Stoffwechsel in verschiedenen Krankheiten und dann die durch gewisse Heilmittel in der thierischen Stoffmetamorphose bewirkten quantitativen Veränderungen erforscht sein müssen, ehe man von einer rationellen Therapie sprechen kann, wenn wir überzeugt sind, dass wir in den meisten Krankheiten nur durch Einwirkung auf den Stoffwandel die Beseitigung der Krankheit selbst oder ihrer Folgen erzielen können: so sind dies so einfache, längst gefühlte Sätze, dass man sich scheuen möchte, dieselben noch auszusprechen.

Es dürfte nun auffallend erscheinen, dass wir gerade eine so complicirte Substanz, wie der Mineralmoor ist, in dem Folgenden zum Gegenstande einiger Untersuchungen und Betrachtungen gewählt haben, da wir, um logisch, um physiologisch zu Werke zu gehen, jedenfalls erst den einfachen, zu Bädern verwendeten Objekten unsere Aufmerk-

samkeit hätten zuwenden müssen; allein theils die vielseitig gerühmte Wirksamkeit der eisenhaltigen Moorbäder, theils die zufällige Entdeckung einiger darin noch wenig berücksichtigter Substanzen veranlasste uns, die gebotene Gelegenheit einer nähern Untersuchung nicht ganz von der Hand zu weisen. Vorzüglich beabsichtigten wir aber, vergleichende Untersuchungen über die Constitution des frischen und des in verschiedenem Grade verwitterten Moores anzustellen, da schon die oberflächlichste Untersuchung lehrte, dass die medicinische Wirksamkeit des Moors wesentlich von dem Grade der Verwitterung desselben bedingt wird. Während der frisch ausgestochene Moor nicht die geringste Reaction auf Lakmus zeigt, ja Georginenpapier etwas grünt, so pflegt nicht blos der zu Bädern bereitete Moorbrei stark sauer zu reagiren, sondern schon ein einzelnes Stück Moor, welches wenige Stunden an der Luft gelegen hat. Das ist auch wohl eine längst bekannte Thatsache; denn das Doppeltschwefeleisen (Speerkies), welches in allen solchen Mineralmooren enthalten ist, zerfällt ja an feuchter Luft so schnell in Schwefel und schwefelsaures Eisenoxydul, dessen Lösung bekanntlich Lakmus röthet. Allein die saure Reaction der einigermaassen verwitterten Moorerde rührt keineswegs allein von den gebildeten Mineralsalzen her, wie schwefels. Eisenoxydul, schwefels. Alaunerde, doppeltschwefels. Kali und Natron u. s. w., sondern auch von neugebildeten, durch die Verwesung der Pflanzenreste entstandenen organischen Säuren. Da nun allen bisherigen Forschungen zufolge flüchtige Stoffe, wie die erwähnten organischen Säuren sind, weit mehr durch die Haut resorbirt werden, als Salze, so dürfte wohl schon von vornherein zu schliessen sein, dass der Moor seine Heilwirkung zum grossen Theile diesen Stoffen verdankt, obwohl er (d. h. der des neu entdeckten Moorlagers) alle andern bisher analysirten Moorerden und selbst den Franzensbrunner auch an Eisengehalt bedeutend übertrifft.

Wir geben in dem Folgenden zunächst nur die Resultate der chemischen Versuchsreihen, die wir in Betreff der verschiedenen Constitution des frischen und des mehr

oder minder verwitterten Moors ausgeführt haben, gedenken aber in einem zweiten Artikel unsere Versuche über die Resorbirbarkeit verschiedener chemischer Substanzen, mit besonderer Berücksichtigung der Bestandtheile des Marienbader Moors, mitzutheilen, und hoffen später weitere Beobachtungen über den Einfluss der Moorbäder und einzelner Bestandtheile derselben auf den thierischen Stoffwechsel veröffentlichen zu können.

Die mir Ende des Jahres 1854 zur Untersuchung übersendeten Proben von Moorerde bestanden hauptsächlich aus folgenden drei Partien.

I. Ganz frisch aus der mittlern Tiefe des neuen Moorlagers ausgestochene Moorerde.

II. Moorerde, die bereits zu einem Bade gebraucht worden war, welche nach der in Marienbad gebräuchlichen Methode 7 Monate auf der Halde gelegen, also den atmosphärischen Einflüssen und später noch heissen Wasserdämpfen ausgesetzt gewesen war.

III. Mehre Stücken vollkommen oder wenigstens sehr stark verwitterter Moorerde, wie sich dieselbe bei längerm Liegen an den Fenstern des Badehauses gebildet hatte.

I. und II. glichen sich noch sehr in ihren physikalischen Eigenschaften; sie bildeten schwarze, abfärbende, noch sehr durchfeuchtete Massen, an denen schon mit blossen Augen noch viele Reste von Vegetabilien, namentlich Stengeln, Wurzeln, Rindensubstanz u. s. w. zu erkennen war; eine genauere mikroskopische Untersuchung lehrte, dass jene gröbern Pflanzentheile theils von Laubhölzern, theils von Coniferen (vorzüglich Pinusarten) herrührten. Ausserdem wurden noch Moosblätter, namentlich skelettartig macerirte Blätter einer Sphagnumart, gefunden, ferner Sporen verschiedener Pflanzen, Sporangien von Farren, Pollenkörnchen; kieselschalige Infusorienskelette wurden nicht gefunden. Uebrigens waren einzelne Krystalle von Doppeltschwefeleisen unter der übrigen amorphen Masse nicht zu verkennen.

III. bildete fast lichtbraune, trockne, theils leicht zerreibliche und sehr spröde, theils compacte, harte und zähe Stücken. Gröbere, mit blossen Augen erkennbare Reste

von Vegetabilien waren nur wenig wahrzunehmen, wogegen das Mikroskop dieselben Objecte nachwies, die in I. und II. gefunden worden waren, ausserdem aber eine überwiegende Menge von Krystallen, die hauptsächlich aus schwefelsaurem Eisenoxydul und zum geringern Theil aus schwefelsaurem Kalk bestanden.

Um nicht unnützer Weise später zu Wiederholungen veranlasst zu werden, unterlasse ich es hier, das Detail der qualitativen chemischen Analyse mitzutheilen, und beschränke mich nur darauf, anzuführen, dass diese Moorerde neben den organischen Pflanzenresten an organischen Substanzen hauptsächlich sogenannte Humussäuren, wachs-, harz-, paraffin- und kampherähnliche Materien und organische Säuren enthält, an anorganischen aber neben unzersetzten und theilweise zersetzten Mineralien Einfach- und Doppeltschwefeleisen, Schwefel und Sulphate von Eisenoxydul, Thonerde, Kalk, Magnesia, Kali, Natron und Ammoniak. Phosphorsäure war in den vorliegenden Proben von Moorerde nur in geringen Mengen enthalten, obgleich man im Moorlager selbst hier und da Anflüge von Vivianit antrifft. Chlor fand sich in einzelnen Proben gar nicht, in andern nur in höchst unbedeutenden Spuren; es dürfte wohl daraus zu schliessen sein, dass die geringen Mengen Chlornatrium dem Moore nicht von aussen zugeflossen sind, sondern dass sie nur von einzelnen zersetzten Pflanzentheilen oder Mineralien herrühren. Kieselsäure im löslichen Zustande wurde ebenfalls nur in geringen Mengen gefunden. Jod und Salpetersäure konnten selbst durch die schärfsten Reagentien nicht nachgewiesen werden.

Wenn auch bei Analysen solcher Substanzen, wie Moorerde oder Ackererde und dergleichen, der Wassergehalt im Ganzen nur wenig in Betracht kommt, da dieser selbstverständlich nur von den äussern Verhältnissen abhängig ist und darnach sehr verschieden ausfallen muss, so dürfte doch die Mittheilung der einzelnen Wasserbestimmungen der drei Moorproben deshalb nicht ganz überflüssig sein, da sie zugleich beweisen, dass selbst bei scheinbar denselben Objecten der Wassergehalt eben solchen Schwankungen unterworfen ist, wie wir später in Betreff

der einzelnen festen Bestandtheile der Moorproben sehen werden. Die Wasserbestimmungen sind darum auch mit der äussersten Genauigkeit ausgeführt und besonders auch dafür gesorgt worden, dass die Objecte nicht etwa durch Liegen an der Luft oder beim Wägen einen Theil ihres Wassers verloren.

Der Wassergehalt, auf 100 Th. berechnet, beträgt für:

	I.	II.	III.
a)	73,953	71,010	26,432
b)	70,212	72,226	24,818
c)	73,194	70,466	26,681
d)	73,624	70,800	27,022
e)	69,411	68,064	25,609
Mittel	72,079	70,513	26,112

Man ist jetzt allgemein zu der Erkenntniss gekommen, dass die Bestimmungen des Aschengehalts solcher Gemenge von organischen und anorganischen Substanzen und die Analysen der Asche selbst nie zu einer richtigen Anschauung über die Constitution und Zusammensetzung der nähern Bestandtheile solcher Untersuchungsobjecte führen können. In unserm Falle, wo es besonders darauf ankommt, den Einfluss der Verwitterung auf die Constitution der Moorerde zu ermitteln, dürften Aschenanalysen um so unpassender erscheinen, als ja die Verwitterung grossentheils nur ein langsamer Verbrennungsprocess ist. Wir haben es aber dennoch nicht für überflüssig erachtet, einige solcher Analysen anzustellen, da sie bei vorsichtiger Benutzung der Resultate in einzelnen Beziehungen Aufschlüsse zu geben im Stande sind.

Bei 110° C. getrocknete Proben der Moorerde wurden im Platintiegel bei mässigem Feuer eingeäschert; wegen des Reichthums an Eisenoxyd und der Armuth an schmelzbaren Alkalisalzen ging die Einäscherung ziemlich leicht vor sich.

Auf 100 Theile bei 110° getrockneter Substanz ergaben sich für die drei Moorerden:

	I.		II.		III.	
	Verbrennl. Subst.	Asche.	Verbrennl. Subst.	Asche.	Verbrennl. Subst.	Asche.
a)	71,429	28,571	79,900	20,100	77,589	22,411
b)	73,055	26,945	81,158	18,842	80,486	19,514
c)	72,418	27,582	79,954	20,046	79,599	20,401
d)			79,966	20,034	75,072	24,928
e)					75,760	24,240
Mittel	72,301	27,699	80,244	19,756	77,701	22,219

Man hätte erwarten sollen, dass die am meisten verwitterte Erde (III.) relativ weniger organische Substanz und mehr Mineralstoffe enthalten müsse, als die frische Moorerde (I.), da ja durch die Verwitterung ein Theil der organischen Substanz unter der Form von Wasser und Kohlensäure verloren geht, und andererseits das in III. befindliche schwefelsaure Eisenoxydul beim Glühen weit weniger Verlust erleidet, als das in I. überwiegende Doppeltschwefeleisen. Allein dieses unerwartete Resultat rührt lediglich daher, dass in II. und III. nur wenig Sand und unzersetzte Mineralien enthalten sind, während für I. die weitere Analyse ziemlich viel an solchen Mineralien anzeigt. Dieser Umstand, dass der Moor in einzelnen Partien sehr verschiedene Mengen unaufgeschlossener Mineralien, oder grössere Mengen Holz- und Wurzelstücke enthält, ist überhaupt bei dem Vergleiche der analytischen Resultate dieser Untersuchung nicht ausser Acht zu lassen. Grössere Mengen aber, in denen sich bei der Analyse jene zufälligen Differenzen mehr ausgeglichen hätten, haben wir absichtlieh nicht auf einmal angewendet, da es ja bekannt ist, dass man mit grössern in Arbeit genommenen Mengen nie zu so genauen analytischen Resultaten gelangt, als mit kleinen. Zugleich lehren aber solche Reihenuntersuchungen z. B. die Nichtigkeit der Streitigkeiten der verschiedenen Moorbäderanstalten über einige Procent Eisen mehr oder weniger, da es fast nur in der Hand des Analytikers, der sich nicht mit Anstellung einer einzigen Analyse begnügt, liegt, ob er das eisenreichste oder eisenärmste Object als Grundtypus des ganzen Moors hinstellen will. Deshalb müssen auch solche Einzelanalysen, wo meistens noch überdies die Berechnung vortrefflich

bis in die höhern Decimalen übereinstimmt, stets mit einiger Vorsicht betrachtet werden.

Wenn wir demzufolge aus den hier vorliegenden Zahlen, insofern sie das Verhältniss der in der Hitze verbrennbaren zu den feuerfesten Substanzen andeuten, Nichts über den Einfluss des Verwitterungsprocesses auf die Constitution der Moorerde zu schliessen vermögen, so legt uns doch ein näherer Vergleich der löslichen und der unlöslichen Bestandtheile solcher Aschen einen überraschenden Unterschied je nach dem Grade der Verwitterung dar, dem die Moorerde unterlegen war. In 100 Th. genannter Aschen wurden nämlich gefunden:

	I.		II.		III.	
	Unlösl.	Lösl.	Unlösl.	Lösl.	Unlösl.	Lösl.
a)	95,152	4,848	85,168	14,832	77,619	22,381
b)	93,782	6,218	86,106	13,894	78,204	21,796
Mittel	94,467	5,533	85,637	14,363	77,911	22,089

Auf den ersten Blick möchte es sonderbar erscheinen, dass sich nach dem Einäschern der verschiedenen Objecte noch so erhebliche Differenzen betreffs des Gehalts an löslichen Bestandtheilen herausstellen; allein zunächst erklärt sich diese Erfahrung dadurch, dass beim Einäschern der an Doppeltschwefeleisen reichen Moorerde I. der grösste Theil des Schwefels als schweflige Säure fortgeht und somit Eisen an weniger Schwefelsäure gebunden zurückbleibt, während bei dem stets vorsichtigen Einäschern der mehr oder minder verwitterten Moorerde das darin enthaltene schwefelsaure Eisenoxydul sich höher oxydirend nur einen Theil seiner Schwefelsäure einbüsst. Uebrigens werden wir weiter unten noch ein anderes Sulphat kennen lernen, welches in der verwitterten Moorerde in grösserer Menge enthalten ist, als in der frischen, nämlich das schwefelsaure Kali; dasselbe bildet sich also im Moor wohl durch den Verwitterungsprocess, nicht aber durch die Verbrennung; wir werden später ausführlicher nachweisen, dass dieses Kali von verwittertem Glimmer und Feldspath herrührt. Hierbei darf man aber nicht ausser Acht lassen, dass in der frischen Moorerde durchschnittlich mehr Sand und unaufgeschlossene (nicht glimmer- und

feldspathartige) Fossilien enthalten waren, als in der verwitterten Moorerde.

In dem löslichen Theile der Aschenprobe von Moorerde I. a. wurden 3,065 p. C. Schwefelsäure (was = 63,2 p. C. der löslichen Bestandtheile ausmacht), in No. II. a. = 9,101 p. C. (= 61,4 p. C. der löslichen Bestandtheile) und in No. III. a. = 12,013 p. C. (= 53,2 p. C. der löslichen Aschenbestandtheile) gefunden. Aus diesem verschiedenen Verhältnisse der Schwefelsäure zu den Basen in den löslichen Aschensalzen ist ersichtlich, dass durch den Verwitterungsprocess Basen höhern Atomgewichts wie Kali und Eisenoxyd aufgetreten sind, während in den löslichen Salzen von No. I. relativ mehr Natron und Talkerde (Basen geringern Atomgewichts) enthalten sind. Dass übrigens ein nicht geringer Theil der in der Asche enthaltenen Schwefelsäure als basisch schwefelsaures Eisenoxyd im unlöslichen Theile der Asche zurückbleibt, bedarf kaum der Erwähnung.

Folgende Vergleichungsbestimmungen erhärten noch den Satz, dass durch den Verwitterungsprocess ein Löslichwerden der Moorbestandtheile bedingt wird.

Gewogene Mengen Moorerde, deren Wassergehalt besonders bestimmt war, wurden erst mit Alkohol von 83 p. C. und dann mit Wasser extrahirt; die einzelnen Extracte sorgfältig getrocknet und gewogen.

	I.	II.	III.
Alkoholextract	2,959	3,590	13,624
Wasserextract	0,543	2,284	19,805
Unlösliches	96,414	93,987	66,070
	99,916	99,861	99,499

Diese Zusammenstellung lehrt, dass die löslichen Bestandtheile mit dem Grade der Verwitterung zunehmen.

In I. drückt das Alkoholextract ziemlich genau die Menge der in der angewandten Moorprobe enthaltenen harz- und wachsartigen Stoffe aus, nur etwas schwefelsaure Talkerde ist mit in die Alkohollösung übergegangen, in II. und III. dagegen sind saure schwefelsaure Alkalien, ein Theil freier Schwefelsäure (theils von durch den Alkohol zersetzten sauren Alkalisulphaten, theils von der neutralen

schwefelsauren Alaunerde herrührend) und besonders freier Schwefel mit übergetreten, welcher überhaupt der genauern quantitativen Bestimmung der Moorharze und des Wachses sehr hindernd in den Weg tritt. Zur Bestimmung der Harze und des Wachses darf aus leicht ersichtlichem Grunde nur der bereits vollständig mit Wasser ausgelaugte Rückstand der Moorerdeproben verwendet werden; nun wird aber in II. und III. durch den heissen Alkohol zugleich der darin enthaltene freie Schwefel theilweise mit aufgelöst; man kann sich davon am leichtesten durch das Mikroskop überzeugen; denn dieses lässt in dem beim Erkalten des Alkohols sich ausscheidenden Sedimente die schönsten oktaëdrischen Krystalle von Schwefel erkennen. Diese Löslichkeit des Schwefels in Alkohol wird um so störender, als immer, auch ein Theil desselben mit den Harzen im erkalteten Alkohol gelöst bleibt. Da Chloroform und Schwefelkohlenstoff sich dem Alkohol in dieser Beziehung gleich verhielten, so blieb Nichts übrig, als die zunächst in kaltem Alkohol löslichen und unlöslichen Massen nach dem Wägen einzeln mittelst Salpeter und kohlensaurem Natron zu oxydiren, um aus der Menge der erhaltenen Schwefelsäure die Quantität des dem Harze und dem Wachse beigemengten Schwefels zu berechnen.

Doch ehe wir näher auf die Ermittlung der einzelnen Bestandtheile der Moorerden und die Beurtheilung der einzelnen Hülfsmittel übergehen, dürfte es nicht unpassend sein (um den Einfluss des Verwitterungsprocesses ganz im Allgemeinen zur Anschauung zu bringen), eine Reihe von Parallelbestimmungen anzuführen, welche zunächst nur einen Ueberblick darüber geben, in welchem Grade die verschiedenen Lösungsmittel auf die verschiedenen Proben von Moorerde einwirken. Bei 110° C. getrocknete und gewogene Mengen von No. I., II. und III. wurden zunächst mit heissem Wasser so lange ausgezogen, als die ablaufende Flüssigkeit noch feste Theile gelöst enthielt; hierzu waren enorme Quantitäten Wasser nothwendig, da namentlich bei No. II. die Oxydation des Schwefeleisens durch die atmosphärische Luft unter Vermittlung des heissen Wassers sichtlich fortgesetzt wurde. Die Menge

der extrahirten festen Bestandtheile wurde sowohl direct durch Verdunsten und Wägen, als indirect durch Wägen des getrockneten, in Wasser unlöslichen Rückstandes bestimmt. Hiervon ward der letzterwähnte Rückstand mit heissem Alkohol extrahirt, der in dem Auszuge befindliche Schwefel auf oben erwähnte Weise bestimmt und den in Kalilauge löslichen Materien zugerechnet. Alsdann wurde der Rückstand mit Kalilauge ausgekocht und mit Wasser vollständig ausgesüsst und das Ausgezogene aus der Gewichtsabnahme des unlöslichen Rückstandes berechnet. Letzterer ward nun in ähnlicher Weise mit mässig verdünnter Salzsäure gekocht, ausgesüsst und aus dem ungelösten Rückstande das Salzsäureextract berechnet. Der in allen diesen Menstruis unlösliche Rückstand ward eingeäschert, und somit die unlöslichen organischen und mineralischen Stoffe bestimmt.

Die folgenden Zahlen sind die Mittelresultate von 3 solcher Reihenanalysen:

	I.	II.	III.
Wasserextract	0,437	4,502	42,065
Alkoholextract	3,802	6,112	4,371
Kaliextract	14,983	8,335	4,253
Salzsäureextract	15,614	24,368	3,549
Unlösliche org. M.	44,180	42,954	40,422
Unlösl. miner. M.	29,981	13,729	5,280

Der Einfluss der Verwitterung auf die Bildung löslicher Stoffe aus den Bestandtheilen der Moorerde tritt hier auf das Evidenteste hervor. Die auf der Halde nur unvollkommen verwitterte Moorerde enthält mehr als zehn Mal so viel in Wasser lösliche Stoffe, als die frische Moorerde, und die vollständig verwitterte beinahe hundert Mal mehr. Dieses Löslichwerden von Moorbestandtheilen durch den Verwitterungsprocess ist aber nicht allein durch die Oxydation des Schwefeleisens u. s. w. bedingt, sondern erstreckt sich auch auf die organischen Materien, ganz entsprechend dem Grade der Verwitterung, wie folgende Bestimmungen zeigen; in obigen Wasserextracten wurden gefunden an:

	I.	II.	III.
Organischen Stoffen und mit diesen entweichender Schwefelsäure	0,245	1,570	11,646
Mineralstoffen	0,192	2,932	30,595
	0,437	4,502	42,241

Diese Zahlen sprechen so deutlich, dass es keiner weitern Andeutung bedarf; das Wasserextract von No. I. enthält demnach 43,9 p. C. nicht flüchtige Mineralstoffe, das von No. II. 65,2 p. C. und das von No. III. 72,4 p. C. Es steht also fest, dass beim Verwittern des Moores weit mehr lösliche mineralische als organische Stoffe gebildet werden.

Es kann übrigens nicht genug hervorgehoben werden, dass alle diese Zahlen, durch so sorgfältige Analysen sie auch erhalten sein mögen, immer nur ein ungefähres Bild von der quantitativen Zusammensetzung dieser Erden zu geben vermögen, ein Umstand, welcher das Studium des Verwitterungsprocesses sehr zu erschweren im Stande wäre, wenn die Unterschiede, welche in verwitterter und frischer Moorerde sich herausstellen, nicht so extrem wären. Beispielsweise sei hier angeführt, dass die mir vorliegenden Proben gänzlich verwitterter Moorerde ziemlich homogen erschienen, und dass ich doch aus einzelnen Partien durch Wasser nur 26,539 p. C., ja aus einer Probe nur 18,504 p. C. löslicher fester Stoffe auszuziehen vermochte, während andere Partien desselben Objects wieder mehr ergaben, als in obigen Hauptanalysen gefunden wurden: einmal erhielt ich aus 100 Th. trockner Moorerde (III.) sogar 61,941 Th., ein andres Mal 50,367 Th. löslicher Stoffe. Wir halten uns jedoch hier, um nicht durch Anführung alles analytischen Details die Uebersicht zu erschweren, zunächst nur an die oben festgestellten Zahlen, die, aus grössern Mengen der betreffenden Objecte abgeleitet, einigermaassen als Mittelwerthe betrachtet werden können.

Wir führen zunächst die Mengen der Bestandtheile an, welche sich unsern Analysen zufolge für die oben als Wasserextract angegebenen Mengen (für I. = 0,437, für II. = 4,502, für III. = 42,065) berechnen.

	I.	II.	III.
Schwefelsäure	0,103	1,571	21,296
Kali	0,022	0,126	0,206
Natron	0,015	0,034	0,128
Ammoniak	Spur	Spur	0,278
Kalk	0,018	0,102	1,892
Talkerde	0,008	0,066	0,366
Alaunerde	0,005	0,253	3,537
Eisenoxydul	0,010	0,365	7,351
Kieselsäure	0,011	0,017	0,103
Quellsäure	0,098	0,288	2,144
Organ. Materien u. Verlust	0,146	1,680	4,759

Will man nach der gebräuchlichen Weise ein Bild haben, in welchen Proportionen die Salze in jener Lösung enthalten sein mögen, so würde sich Folgendes für die löslichen Bestandtheile herausstellen:

	I.	II.	III.
Schwefels. Kali	0,042	0,341*)	0,513*)
„ Natron	0,033	0,122*)	0,458*)
„ Ammoniak	—	Spur	1,135*)
„ Kalk	0,044	0,248	4,594
„ Talkerde	0,024	0,194	1,076
„ Alaunerde**)	0,017	0,843	11,790
„ Eisenoxydul	0,021	0,770	15,518
Kieselsäure	0,011	0,017	0,103
Quellsäure	0,098	0,288	2,144
Andere org. M. u. Verlust	0,147	1,679	4,634

Ehe wir zu einer nähern Betrachtung dieser Parallelanalysen der Wasserextracte übergehen, muss wieder hervorgehoben werden, dass nicht zu viel aus jenen Zahlen geschlossen werden darf. Es ist ein bekannter Satz der analytischen Chemie, dass man zu genauen quantitativen Analysen nie allzugrosse Mengen anwenden darf. Um daher nicht durch eine Einzelanalyse irre geführt zu werden, habe ich namentlich mit No. I. und III. wiederholte quantitative Analysen angestellt, die wohl eine Einsicht in die Gesammtwirkung des Verwitterungsprocesses gestatten. So würde z. B. eine mit einer Partie von No. III. angestellte Analyse uns über einen wesentlichen Theil des Verwitterungsprocesses, nämlich die Einwirkung desselben auf die dem Moor beigemengten feldspath- und glimmer-

*) Sind als saure Salze berechnet.
**) Ist $= Al_2O_3 + 3SO_3$ berechnet.

haltigen Fossilien, in völliger Unkenntniss gelassen haben; denn in einer Probe von No. III. wurde nur eben so viel oder wenig mehr Kali, Natron, Kalk und Talkerde gefunden, als gewöhnlich in No. I.

Diese Einwirkung des verwesenden Moors auf die Zersetzung der alkalihaltigen Alaunerdesilicate tritt uns in obigen Parallelanalysen auf das Deutlichste vor Augen. Dieser Zersetzungsprocess lässt sich in Marienbad selbst im Grossen beobachten; fast faustgrosse Stücke Porphyr oder Granit, welche ein oder zwei Jahr lang auf der Sohle der Moorhalde gelegen hatten, waren ganz mürbe geworden und es war fast nur ein Gerüst von Quarz und Thon davon übrig geblieben, wogegen also die von **Bischoff** so vortrefflich dargestellte Zersetzung ähnlicher Fossilien durch Kohlensäure immer noch als ein äusserst langsam fortschreitender Process erscheint.

Wir gehen von der allbekannten Thatsache aus, dass das auf nassem Wege entstandene Doppeltschwefeleisen welches den Hauptbestandtheil des frischen Moors ausmacht, zunächst in Schwefel und schwefelsaures Eisenoxydul zerfällt; eben so bekannt ist, dass schwefelsaures Eisenoxydul an der Luft *theilweise* in Vitriolocher ($2Fe_2O_3 + SO_3$) und freie Schwefelsäure zerfällt; Vitriolocher oder Eisenoxydhydrat kann nicht lange neben Doppeltschwefeleisen bestehen; ersteres beschleunigt daher die Umwandlung des letzteren in schwefelsaures Eisenoxydul, so dass bei der in No. III. beobachteten vollständigen Verwitterung des Moors nur sehr wenig Schwefeleisen unzersetzt bleibt. Wir erkennen somit die freie Schwefelsäure als das Primum agens, welches die Zersetzung der thonerdehaltigen Fossilien bedingt; ist doch ihre Wirkung wohl nicht eine unmittelbare; einerseits dürfte dieselbe zunächst nur aus den leichter zersetzbaren Thonerdesilicaten Thonerde lösen und das bekannte sogenannte neutrale Salz bilden ($Al_2O_3 + 3SO_3$). Dieses Alaunerdesulphat wirkt directen Erfahrungen zufolge noch intensiver auf die kalihaltigen Mineralien, Glimmer und Feldspath, ein, als reine Schwefelsäure. Fein pulverisirter Granit, welcher 8 Monate lang in verdünnter Schwefelsäure aufbewahrt wurde, hatte nur Spuren von

Kali und Alaunerde an die Säure abgegeben, wogegen eine mässig concentrirte Solution neutraler schwefelsaurer Alaunerde erhebliche Mengen von Kali enthielt. Indessen erreicht die Einwirkung der schwefelsauren Alaunerde auf Feldspath und Glimmer in derselben Zeit noch bei weitem nicht die Intensität, welche die Wirkung des verwitternden Moors zeigte. Es müssen daher noch andere Momente thätig sein, von denen wir die bekannte Wirkung des schwefelsauren Ammoniaks auf die alkalihaltigen Thonerdesilicate nur noch namhaft machen wollen. So ist bei der Düngung mit Gyps hauptsächlich das aus Letzterem hervorgehende schwefelsaure Ammoniak durch Aufschliessung der kali- und phosphorsäurehaltigen Mineralien der Ackererde wirksam. Die erhebliche Menge von schwefelsaurem Ammoniak in No. III. rührt übrigens nicht etwa allein von den stickstoffhaltigen organischen Bestandtheilen der Moorerde her, sondern das Ammoniak ist wesentlich atmosphärischen Ursprungs; denn aus trocknem Moor No. I. vermochte ich nach der Methode von Will und Varrentrap nur 0,023 und 0,032 p. C. Ammoniak zu erhalten.

Der Gehalt des Moors an Kalk und Magnesia ist in No. III. ebenfalls ansehnlich vermehrt; indessen sind auch die Mengen dieser Base sehr variabel; in einer anderen Probe von No. III. fand ich 3,184 p. C., in einer dritten nur 1,124 p. C. Kalk. Die Ursache dieser Differenzen braucht wohl nicht erst näher bezeichnet zu werden.

Ueber die augenfällige Vermehrung der Quellsäure durch den Verwitterungsprocess lässt sich nichts Näheres angeben, da diese Säure, so wie die Quellsatzsäure und andere humusartige Säuren, ihrer innern chemischen Constitution nach noch immer so gut wie unbekannt ist. Auf die bei weitem wichtigern flüchtigen Säuren, welche sich während der Verwitterung des Moors bilden, werden wir weiter unten näher eingehen.

Bei der weitern Behandlung der Moorerde mit Lösungsmitteln ist es keine bedeutungslose Frage, ob man erst mit Salzsäure oder mit verdünnter Kalilauge oder mit Alkohol den bereits mit Wasser ausgelaugten Moor behandeln soll. Gewöhnlich hat man bei Analysen ähnlicher

Objecte zunächst mit Salzsäure, oder gar mit Königswasser extrahirt; allein dadurch werden mit den Mineralsubstanzen zugleich eine Menge organischer Stoffe gelöst, welche dann nicht blos einer nähern quantitativen Bestimmung entschlüpfen, sondern auch die Fällung des Eisens und der Alaunerde der salzsauren Lösung völlig verhindern, wodurch man gezwungen wird, erst noch auf mehrfachen Umwegen zur nähern quantitativen Bestimmung jener Stoffe zu gelangen. Gewöhnlich hat man bei ähnlichen Analysen noch Schwefelsäure im salzsauren Auszuge gefunden, und dieser Umstand würde uns bestimmt haben, anstatt mit Alkohol oder Kali, doch früher mit Salzsäure auszulaugen; allein in mehr als 6 Proben, wo wir mit Wasser vollständig ausgelaugten Moor behandelten, zog Salzsäure nicht mehr ein Atom Schwefelsäure aus. Daher konnte die Extraction mit Kali der mit Salzsäure füglich vorangehen. Wir extrahirten aber den mit Wasser ausgelaugten Moor deshalb zuerst mit Alkohol und nicht mit Kali, weil das Letztere einen Theil der harzigen und wachsartigen Substanzen gelöst haben würde, die dann einer Bestimmung ganz entgangen wären.

Das in den obigen (S. 465) Extractanalysen als Alkoholextract Bezeichnete ist, wie schon dort erwähnt, die Summe der in Alkohol löslichen Bestandtheile nach Abzug des Schwefels. Leider würde der gesammte freie Schwefel nur durch Unmassen von Alkohol extrahirt werden können; daher eine quantitative Bestimmung desselben auf diesem Wege nicht wohl ausführbar ist. Auf den Gehalt der Moorerde an harz- und wachsartigen Substanzen dürfte der Verwitterungsprocess kaum von Einfluss sein; alle einzelnen Bestimmungen dieser Materien bei den verschieden verwitterten Moorproben gaben so variable Resultate, dass diese nur von der Beimengung an Harz reicherer oder ärmerer Pflanzenreste abhängig erscheinen. So fand ich beispielsweise in No. I. bei 4 Bestimmungen a) 3,802 p. C., b) 4,614 p. C., c) 2,959 p. C. und d) 4,100 p. C. Harz und Wachs. Dasselbe gilt im Betreff des Verhältnisses zwischen Wachs und Harz (wenn wir das in kaltem Alkohol Lösliche *Harz*, das nur in heissem Lösliche *Wachs*

nennen). Durchschnittlich fand sich (immer nach Abzug des beigemengten Schwefels) das Verhältniss zwischen Wachs und Harz in den 3 Moorerdeproben:

	I.	II.	III.
Wachs	0,452 p. C.	0,411 p. C.	1,034 p. C.
Harz	2,950 „	5,102 „	2,452 „

Im erkalteten Alkohol bleibt eine krystallisirbare Substanz gelöst, welche, wenn man über Moor, sei derselbe verwittert oder nicht, Wasser abdestillirt, mit den Wasserdämpfen übergeht, den Retortenhals mit dünnen, weissen Blättchen überzieht und das überdestillirte Wasser mit einer dünnen, weissen Kruste bedeckt. Dieser Stoff bildet unter dem Mikroskop äusserst dünne, rhombische Tafeln, deren spitze Winkel einigen mikrogoniometrischen Messungen zufolge = $67^{0}25'$ sind. In Aether ist dieser Stoff leichter als in Alkohol löslich. Eine Elementaranalyse dieses Stoffs war leider wegen unzureichenden Materials nicht möglich. Dieser Körper gehört also wohl dem Genus von Stoffen an, welche man mit dem allgemeinen Namen Braunkohlenkampher belegt hat, und welche sich unter den Namen Bergtalg, Schererit, Naphthein, Ozokerit, Hatchetin u. s. w. fossil finden.

Vergleichen wir nun die in obigen Analysen für das Kaliextract erhaltenen Zahlen, so tritt in dieser Beziehung der Einfluss der Verwitterung auf das Evidenteste hervor. Schon in der weniger verwitterten Moorerde No. II. ist fast um die Hälfte weniger Humussäure (wie wir den nur in Kali löslichen, organischen Theil der Moorerden nennen wollen) enthalten, als in No. I., noch weit weniger wurde in No. III. gefunden; es hat sich also während der Verwitterung ein grosser Theil solcher Humussäure in die löslichere Quellsäure umgewandelt. Die Differenz der oben verzeichneten Zahlen für das Kaliextrect wird aber noch dadurch erheblicher, dass in No. II. und III. mit der Humussäure mehr oder minder grosse Mengen von Schwefel gelöst worden sind. Darf ich Bestimmungen des Schwefels in anderweit aus jenen drei Moorproben erhaltenen Kaliextracten den obigen Zahlen zu Grunde legen, so würde nach Abzug des Schwefels (der hier durch Be-

handlung des trocknen Kaliextracts mit Salpeter u. s. w. bestimmt wurde) in No. II. nur 7,934 p. C. und in No. III. nur 3,913 p. C. Humussäure enthalten gewesen sein. Es ist aber ausserdem noch in Erwägung zu ziehen, dass No. I. zufällig weit reicher an Sand und unaufgeschlossenen Fossilien gefunden wurde, wodurch natürlich in 100 Th. für No. I. der Gehalt an Humussäure noch geringer erscheint, als er in den an Sand u. dgl. viel ärmern No. II. und III. wirklich ist.

Was nun die salzsauren Extracte betrifft, so finden wir bei der Vergleichung der Zahlen obiger Zusammensetzung (S. 467) verhältnissmässig nicht unbedeutende Unterschiede; No. I. hat indessen weniger Stoffe an Salzsäure abgegeben als No. II., dagegen wieder weit mehr als No. III. (No. I. = 15,614, No. II. = 24,368 und No. III. = 3,549 p. C.). Der Grund dieser für den ersten Blick auffallenden Differenz dürfte wohl in folgenden Verhältnissen begründet sein: in No. I. sind bei weitem weniger durch Salzsäure zersetzbare Fossilien und Schwefeleisen enthalten, als in No. II.; ersteres enthält das durch Salzsäure nicht zersetzbare Schwefeleisen grossentheils unverändert; daher wurde auch hier nur eine höchst geringe Schwefelwasserstoffentwicklung wahrgenommen; neben organischer Materie und etwas Eisenoxyd enthielt dieses salzsaure Extract hauptsächlich Kalk, Talk- und Alaunerde, aber keine Schwefelsäure. In No. II. ist durch den Verwitterungsprocess schon ein grosser Theil des Doppeltschwefeleisens zerlegt worden; wir sahen daher mehr Schwefelwasserstoff auf Salzsäurezusatz entwickelt werden, dabei aber eine weit bedeutendere Menge von Eisenoxyd in Lösung übergehen, als sich nach der Schwefelwasserstoffentwicklung erwarten liess; auch fanden wir durch Kaliumeisencyanid verhältnissmässig wenig Eisenchlorür in Lösung; es musste also in dem in Wasser unlöslichen Theile neben Schwefeleisen eine erhebliche Menge Eisenocher enthalten gewesen sein, was sich auch aus dem Schwefelsäuregehalte *dieser* salzsauren Lösung schliessen liess (während, wie schon erwähnt, in dem salzsauren Auszuge weder von I. noch von III. eine Spur Schwefelsäure nachgewiesen wurde). Die

Menge des salzsauren Auszugs No. III. ist deswegen so gering, weil hier fast alles Schwefeleisen zersetzt und so viel freie Schwefelsäure gebildet worden ist, dass dadurch das meiste Einfachschwefeleisen zerlegt und alles Eisenoxydhydrat gelöst worden ist, so wie auch die von den zersetzten Mineralien herrührende Alaunerde. Wir glauben daher gerade in diesem Befunde eine Bestätigung der in dem Obigen bereits entwickelten Theorie der Verwitterung dieser Moorerde zu finden.

Die genauere Analyse für diese drei Salzsäureextracte ergab Folgendes: für No. I. = 15,614 p. C., für No. II. = 24,368 p. C. und für No. III. = 3,549 p. C.

	I.	II.	III.
Schwefelsäure	—	2,934	—
Eisenoxydul	3,405	4,006	—
Eisenoxyd	1,010	11,345	2,041
Alaunerde	3,514	2,400	0,184
Kalk	3,183	0,214	—
Talkerde	1,444	0,137	—
Kali u. Natron	Spuren	Spuren	Spuren
Kieselsäure	0,162	0,173	0,097
Phosphorsäure	0,778	0,804	0,602
Organ. Materie	0,814	2,046	0,613
	14,310	23,659	3,537

Es bedarf wohl kaum der Bemerkung, dass die Summen der durch die Analyse gefundenen löslichen Bestandtheile des Salzsäureextracts bei No. I. und II. mit den oben für die Gesammtmenge dieses Extracts gefundenen Zahlen (berechnet aus dem Gewichtsverluste, welchen die Objecte nach der Extraction mit Salzsäure erlitten hatten) deshalb so wenig übereinstimmt, weil das Eisen in der Lösung als Oxydul berechnet ist, während es im Moor als Sulphuret enthalten war.

Wollen wir auch in Bezug auf diese analytischen Ergebnisse eine Zusammenstellung der Verbindungen wagen, so würde sich etwa Folgendes berechnen lassen:

	I.	II.	III.
Einfachschwefeleisen	4,024	4,734	—
Basisch-schwefels. Eisenoxyd $2Fe_2O_3+SO_3$	—	11,736	—
Phosphorsaur. Eisenoxyd ($2Fe_2O_3+3PO_5$)	1,342	1,405	1,052
Eisenoxyd	0,446	—	1,591
Alaunerde	3,514	2,400	0,184
Kalk	3,183	0,214	Spuren
Talkerde	1,444	0,137	
Kali und Natron	Spuren		
Kieselsäure	0,162	0,173	0,097
Organische Materie	0,814	2,046	0,613

Die Rückstände der verschiedenen Moorerden, welche von den angewendeten Menstruis ungelöst gelassen werden, bestehen theils aus noch nicht in Humus verwandelten Pflanzenresten, theils aus Sand und unaufgeschlossenen Mineralien. Jedenfalls zufällig ist es, dass die drei Arten oben (S. 467) untersuchter Moorproben fast gleiche Mengen unzersetzter Pflanzenreste (No. I. = **44,180** p. C., No. II. = **42,954** p. C. und No. III. = **40,422** p. C.) enthalten. Neben den übrigen Differenzen der Moorerden verschiedenen Verwitterungsgrades können diese geringen Unterschiede kaum dazu berechtigen, die geringe Abnahme in II. und III. der Verwitterung zuzurechnen. Es dürfte also fast scheinen, als ob die Verwitterung, d. h. die allmähliche Oxydation an der Atmosphäre, auf die noch unzersetzten Pflanzenreste keinen Einfluss ausübt, so gross auch die Einwirkung derselben auf die bereits in Humus verwandelten Substanzen gefunden wurde. Die Humusbildung ist ja auch bekanntlich ein Fäulnissprocess, der nur unter Wasser und bei kärglichem Luftzutritt von Statten geht.

Wie intensiv dagegen der Verwitterungsprocess auf die unaufgeschlossenen Mineralien einwirkt, sehen wir wiederum recht deutlich aus dem Vergleiche der in den erwähnten Lösungsmitteln unlöslichen Mineralstoffe (No. I. enthält = **29,981** p. C., No. II. = **13,729** p. C. und No. III. = **5,280** p. C.).

Ehe ich diesen Gegenstand verlasse, kann ich nicht umhin, noch einmal davor zu warnen, aus Einzelanalysen solcher Objecte, wie die Moorerden sind, sogleich Schlüsse

ziehen zu wollen. Deshalb seien noch folgende Beispiele aus den schon erwähnten Untersuchungen angeführt; diese betreffen 3 Proben derselben vollständig verwitterten Moorerde No. III., welche zunächst mit Wasser, dann mit Salzsäure ausgelaugt und deren Rückstände endlich verbrannt wurden.

	a.	b.	c.
In Wasser lösliche Stoffe	26,520	18,504	45,841
In Salzsäure lösliche Stoffe	24,911	22,474	5,280
Unlösliche organische Stoffe	46,560	56,809	46,908
Unlösl. anorganische Stoffe	2,009	2,213	1,971

Obgleich hier die Mengen der in Wasser löslichen Stoffe so ausserordentlich differiren, so wie zum Theil auch die in Salzsäure löslichen, so bleibt doch fast genau dieselbe Menge an unaufgeschlossenen Fossilien bei allen 3 Proben von No. III. zurück.

Nach den hier eingeschlagenen analytischen Wegen blieben die Bestimmungen des in den Moorproben enthaltenen freien Schwefels immerhin unsicher; denn sie wurden theils durch Oxydation des Alkoholextracts, theils des Kaliextracts mittelst Salpeter und kohlensaurem Natron ermittelt; auch die Extraction mit Schwefelkohlenstoff gab aus schon oben erwähnten Gründen kein genaues Resultat. Daher wurde von jeder Art Moorerde eine Probe mit salzsäurehaltigem Wasser und dann so lange mit Wasser behandelt, als dieses noch etwas aufnahm; eine andere Probe (beide Proben waren vorher sorgfältig zusammengerieben worden, so dass man in ihnen eine gleiche Constitution voraussetzen durfte) ward mit kohlensaurem Natron und Salpeter verbrannt und die gebildete Schwefelsäure bestimmt; zog man nun die in der ersten Probe erhaltene Schwefelsäure von der in der letzten gewonnen ab, so war der Rest die Schwefelsäure, welche dem freien, oder mit Eisen zu Doppeltschwefeleisen, oder Achtsiebentelschwefeleisen (Magnetkies Fe_7S_8) verbundenen Schwefel äquivalent ist.

	I.	II.	III.
Nicht oxydirter Schwefel	10,914 p. C.	7,112 p. C.	3,974 p. C.

Aus obigen Untersuchungen geht aber hervor, dass die 10,914 p. C. Schwefel von No. I. fast vollständig an

Eisen gebunden sind und zwar theils als Doppeltschwefeleisen, theils wahrscheinlich als Magnetkies; in No. II., wo schon ein erheblicher Theil des Schwefeleisens oxydirt ist, repräsentiren jene 7,112 p. C. theils den freien, mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff extrahirbaren Schwefel, theils den noch an Eisen gebundenen. In No. III. haben wir neben Sulphaten fast nur freien Schwefel gefunden; wurde nämlich der mit Wasser vollständig ausgelaugte Rückstand noch mit Schwefelkohlenstoff und endlich mit Alkohol ausgekocht, so fanden sich nach Verbrennung des betreffenden Rückstandes durch Salpeter und Soda nur Spuren gebildeter Schwefelsäure.

Ausser den bisher besprochenen Bestandtheilen der Moorerde finden sich in derselben auch noch flüchtige organische Säuren, welche beim Destilliren der Moorerde mit Wasser neben der oben erwähnten krystallinischen, kampherähnlichen Substanz übergehen. Auch auf die Entstehung dieser Stoffe ist der Verwitterungsprocess von wesentlichem Einflusse; in No. I., d. h. also der frisch ausgegrabenen Moorerde, konnten nicht einmal Spuren nachgewiesen werden; in No. II. waren ihre Mengen so gering, dass wenigstens das vorliegende Material nur zu einer qualitativen Bestimmung ausreichte; No. III. enthielt dagegen so viel, dass selbst quantitative Bestimmungen ausführbar waren.

Um die fraglichen Säuren zu gewinnen, wurde entweder die Moorerde mit Wasser angerührt, letzteres abdestillirt, und diese Operation so oft wiederholt, als das Uebergehende noch Lakmus röthete, oder die fein pulverisirte Moorerde wurde mit verdünnter Kalilauge bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, die filtrirte Lösung stark concentrirt, das schwefelsaure Kali zum grossen Theil durch Krystallisation ausgeschieden, die Mutterlauge im Wasserbade verdunstet, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und dem alkalischen Extracte in einer Retorte allmählich Schwefelsäure zugesetzt und erwärmt. Die wässrigen Destillate wurden entweder mit Bleioxyd (durch kohlensaures Bleioxyd) oder mit Baryt gesättigt. War kohlensaures Bleioxyd angewendet worden, so wurden die

löslichen, von überschüssigem kohlensauren Bleioxyd abfiltrirten Salze zunächst zur Trockniss verdunstet und mit Alkohol behandelt, wodurch ein grosser Theil der Bleisalze aufgelöst wurde; der in Alkohol unlösliche Rückstand wurde in Wasser gelöst und wiederholt umkrystallisirt. Mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und erwärmt entwickelte die Substanz den deutlichsten Geruch nach Ameisensäure; ihre wässrige Lösung schied beim Erwärmen mit salpetersaurem Silberoxyd einen schwarzen Niederschlag von metallischem Silber aus; eben so wurde von der freien Säure Quecksilberoxyd beim Erwärmen reducirt. Das lufttrockne Salz verlor im Luftbade bei 100° nur 0,613 p. C. Wasser, was also wohl nur als hygroskopisches Wasser zu betrachten sein dürfte.

0,2042 Grm. des trocknen Salzes lieferten mit verdünnter Schwefelsäure und Spiritus behandelt = 0,2077 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, welche = 0,1528 Grm. Bleioxyd entsprechen. Es kann sonach kein Zweifel sein, dass die vorliegende Säure wirklich *Ameisensäure* war; denn:

		In 100 Th.	berechnet.
Bleioxyd	= 0,1528 Grm.	74,829	75,118
Ameisensäure	= 0,0514 „	25,171	24,882

Der in Alkohol lösliche Theil der Bleisalze schied sich bei allmählicher Verdunstung in kleinen weissen, prismatischen, zum Theil sternförmig gruppirten Nadeln aus; die mehr isolirten Nadeln oder dünnen Blättchen lösten sich leicht in Wasser, wogegen der sternförmig gruppirte Theil in Wasser sehr schwer löslich war. Der in Wasser leicht lösliche Theil wurde mehrmals umkrystallisirt; die Krystalle entwickelten dann mit Schwefelsäure einen deutlichen Essigsäuregeruch; ihre Lösung wurde durch neutrales Eisenchlorid intensiv roth gefärbt; ward die Lösung des Bleisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so schwebten allmählich fettglänzende Schüppchen zu Boden: zwei die *Essigsäure* wohl charakterisirende Reactionen. Auch hier bestätigte die quantitative Analyse die Gegenwart der Essigsäure. 0,157 Grm. des bei 110° getrockneten Bleisalzes lieferten mit Schwefelsäure und Spiritus behandelt =

0,1498 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, entsprechend = 0,1103 Grm. Bleioxyd.

Bleioxyd	= 0,1103	70,255	68,654
Essigsäure	= 0,0467	29,745	31,346

Das Plus von Bleioxyd, welches hier gefunden wurde, rührt wohl weniger von beigemengtem basisch-essigsauren Bleioxyd her, als von einer Beimengung des erwähnten schwer löslichen krystallinischen Bleisalzes.

Das in Alkohol lösliche, aber selbst in heissem Wasser schwer lösliche Bleisalz, welches in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt, konnte leider bis jetzt nicht näher untersucht werden, da ihm namentlich immer etwas der oben erwähnten kampher- oder paraffinähnlichen Substanz anhaftet; deshalb liess sich auch die Sättigungscapacität dieser Säure nicht mit Bestimmtheit ermitteln. Wurde z. B. die Säure an Baryt gebunden, so zeigte sich die Zusammensetzung des in Nadeln krystallisirten Barytsalzes bei 110° getrocknet wie folgt:

Baryt	0,563	49,560
Säure	0,573	50,440
	1,136	100,00

Sättigungscapacität = 10,27,

bei einer aus einer andern Destillation dargestellten Probe aber:

Baryt	0,176	56,490
Säure	0,136	43,510
	0,312	100,000

Sättigungscapacität = 13,556.

Nach dem Wiederauflösen und beim Verdunsten dieser Barytsalze schieden sich stets blassgelbe Häutchen auf der Oberfläche ab. Mit mehr Material hoffe ich später noch die Natur dieser Säure näher zu erforschen. Dies gilt auch von der Existenz der *Bernsteinsäure* in der Moorerde, von der ich bis jetzt nur mikroskopische Krystalle zu erhalten vermochte. Die mikroskopischen Formen der betreffenden Krystalle, so wie ihr chemisches Verhalten, so weit dasselbe studirt werden konnte, stimmten mit den bekannten Eigenschaften der Bernsteinsäure überein. Jene Krystalle wurden theils aus den unlöslichen Bleisalzen, theils aus dem Niederschlage, welchen das ursprüngliche

wässrige Destillat nach Zusatz von Eisenchlorid und Neutralisation mit Ammoniak gab, nach bekannten Methoden erhalten.

Um einen etwaigen Gehalt an unverändertem Fett in der Moorerde nachzuweisen, ward solche vollständig getrocknet und mit Aether wiederholt ausgewaschen; nachdem der Aether der Lösung verdunstet und der schmierige Rückstand im Luftbade zur Entfernung der flüchtigen Substanzen auf 108° C. erhitzt worden war, ward er mit Aetzkali gekocht, die Lösung filtrirt, abgedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahirt. Die alkoholische Seifenlösung hinterliess einen Rückstand, der grösstentheils aus langen, prismatischen Krystallen bestand und einer gelbbraunen, die Krystalle umhüllenden, schmierigen Masse. Diese Seifen wurden nun in Wasser gelöst und mittelst Weinsäure zersetzt; hierbei schieden sich die Fettsäuren auf der Oberfläche der Flüssigkeit aus; ein besonderer Geruch entwickelte sich aber dabei nicht. Die ausgeschiedenen Fettsäuren wurden von Aether aufgenommen und dieser der Selbstverdunstung überlassen. Aus dieser Lösung setzten sich theils ölige Tropfen ab, theils platte, schwertförmige, kolben- und fassförmige Krystalle, wie sie die *Stearinsäure* zu bilden pflegt. Von Margarinsäurekrystallen war dagegen keine Spur aufzufinden; dass die ölig-schmierige Masse wenigstens zum Theil aus gewöhnlicher *Oelsäure* bestand, wurde dadurch nachgewiesen, dass eine der trocknen Destillation unterworfene Probe nach dem Aufkochen des Destillats mit Wasser bei einigem Concentriren und nachmaligem Erkalten einzelne perlmutterglänzende Schüppchen ausschied, welche sich unter dem Mikroskop als die für die Fettsäure (Brenzölsäure) so charakteristischen, durchsichtigen Blättergruppen darstellten.

Um nun noch eine ungefähre Uebersicht über die Menge der in der vollständig verwitterten Moorerde enthaltenen flüchtigen Säuren zu gewinnen, führe ich folgende 2 Bestimmungen an: 30,202 Grm. lufttrockner Moorerde No. III., welche nach besonderer Bestimmung = 25,240 Grm. trockner nicht flüchtiger Substanz enthielt, wurden mit Wasser angerührt und so oft Wasser über denselben ab-

destillirt, als die übergehende Flüssigkeit noch Lakmus röthete; das opalisirende, zum Theil mit einer Haut jener kampherähnlichen Substanz bedeckte Destillat ward filtrirt, die opalisirende Flüssigkeit mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaction versetzt und dann Kohlensäure durch die Flüssigkeit geleitet zur Entfernung des überschüssigen Baryts; mit dem Baryt fiel nur ein geringer Theil organischer Substanz nieder; die hiervon und von dem kohlensauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit ward zur Trockenheit im Wasserbade verdunstet und im Luftbade bei 110° getrocknet. Die rückständigen löslichen Barytsalze wogen = 0,935 Grm., worin 0,585 Grm. Baryt und demnach 0,350 Grm. wasserfreier, oder (berechnet man aus dem Baryt das den Säuren zugehörige Wasseratom) 0,419 Grm. Säurehydrate gefunden wurden. Demnach würden 100 Theile wohlausgetrockneter, vollkommen verwitterter Moorerde No. III. = 1,660 Th. flüchtiger Säuren (mit dem ihnen zugehörigen basischen Wasser) enthalten.

Derselbe Versuch wurde mit 13,451 Grm. als völlig trocken berechneter Moorerde No. III. wiederholt und dabei 0,561 Grm. Barytsalze gewonnen, in denen sich 0,348 Grm. Baryt und demnach 0,213 Grm. wasserfreie flüchtige Säuren befanden. Die Uebereinstimmung der Zusammensetzung der beiden Proben gesammelter Barytsalze ist auffallend, denn:

Baryt	0,585 Grm.	= 62,567	0,348 Grm.	= 62,0
Wasserfreie Säure	0,350 „	= 37,433	0,213 „	= 38,0
	0,935 Grm.	= 100,000	0,561 Grm.	= 100,0

In der zweiten Probe würden demnach 0,254 Grm. Säurehydrate, oder in 100 Th. trockner Substanz = 1,889 Th. enthalten gewesen sein.

Um nun noch die Ameisensäure einigermaassen quantitativ zu bestimmen, wurden 48,564 Grm. lufttrockner (trocken berechnet = 40,601 Grm.) Moorerde No. III. so lange mit Wasser ausgelaugt, als die ablaufende Flüssigkeit noch sauer reagirte. Die Lösung ward mit kohlensaurem Kali versetzt, so lange noch ein Niederschlag entstand, der Niederschlag ausgesüsst und die gesammelten

Flüssigkeiten verdunstet; der Rückstand mit Alkohol extrahirt; das alkoholische, salinische Extract in eine Retorte mit Wasser gebracht, Phosphorsäure zugesetzt und destillirt. Das Destillat ward mit kohlensaurem Bleioxyd digerirt, die löslichen Bleisalze abfiltrirt, zur Trockenheit verdunstet und mit Alkohol extrahirt; in Alkohol ungelöst blieben 0,562 Grm. Bleisalz, welches nach besonderer Analyse 0,422 Grm. Bleioxyd und 0,140 Grm. wasserfreie Ameisensäure enthielt; demnach waren in der angewendeten Moorerde = 0,174 Ameisensäurehydrat, oder in 100 Th. völlig trockner Erde = 0,428 Th. *wasserhaltige Ameisensäure* enthalten.

Wenn dem Arzte vielleicht durch die hier nachgewiesene Gegenwart von Ameisensäure in den zu Marienbad gebräuchlichen Moorbädern ein neues Interesse für diese Heilmittel erregt wird, so wird es dem Chemiker durchaus nicht auffallend erscheinen, dass durch den Verwitterungsprocess sich in der Moorerde Ameisensäure erzeugt. Wissen wir doch, wie leicht sich aus den Kohlenhydraten (Stärkmehl, Cellulose u. s. w.) durch Einwirkung von Schwefelsäure, namentlich bei gleichzeitiger Gegenwart Sauerstoff leicht abgebender Körper, wie Manganhyperoxyd, Eisenoxyd u. s. w., Ameisensäure hervorbildet. Da wir in den Pflanzenüberresten des Moorlagers auch Residuen von Coniferen erkannt haben (s. oben S. 460), so möchte man sich wohl auch an die Beobachtung von Redtenbacher erinnern, dass in verwesenden Fichtennadeln sich Ameisensäure erzeugt, und dass man z. B. in Wachholderbeeren erhebliche Mengen dieser Säure nachgewiesen hat. Wir haben also der Quellen der Ameisensäure im Moore so viele, dass es keiner weitern Discussion über deren Ursprung bedarf. Nur möchte so viel feststehen, dass, da frisch ausgestochener Moor kaum Spuren davon wahrnehmen lässt, wohl der grösste Theil der Ameisensäure erst durch den Verwitterungsprocess selbst erzeugt wird.

Ich unterlasse es nun absichtlich, hier eine allgemeine Zusammenstellung der analytischen Ergebnisse beizufügen, weil ich dieselbe theils für durchaus unzuverlässig, theils für völlig überflüssig halte. Dass eine solche unzuverlässig

sein würde, geht deutlich genug aus den von mir mit einer und derselben Art von Moorerde angestellten Versuchsreihen hervor; muss denn nicht jede solche Zusammenstellung rein willkürlich erscheinen, wenn wir, wie oben erwähnt, ein Mal in Moorerde III. 18,5 p. C., ein anderes Mal 61,9 p. C. löslicher Bestandtheile auszuziehen vermögen? Wollte man trotzdem eine solche Zusammenstellung versuchen, so fielen die Berechnungen um so unsicherer aus, je weniger oft dasselbe Object analysirt, oder dieselbe Materie bestimmt wurde, oder man könnte nach besonderer Liebhaberei bald den einen, bald den andern Stoff in grösserer Menge auftreten lassen. Ueberflüssig ist aber eine solche Zusammenstellung, da es für den therapeutischen Werth der Moorbäder (wie wir weiter unten genauer nachweisen werden) durchaus bedeutungslos ist, ob in dem Moore 10 oder 20 oder 30 p. C. Eisenverbindungen enthalten sind. Aus der Kenntniss der Schwankungen in den einzelnen Bestandtheilen, wie sie oben angegeben sind, lässt sich ein viel richtigeres Bild von der Constitution der Moorerde erzeugen, als durch ein auf 1000 Th. mit 4 Decimalen berechnetes Schema.

Da wir die Resultate des Verwitterungsprocesses bereits bei den einzelnen Bestandtheilen der verschiedenen analysirten Moorerden besprochen haben, so bedarf es noch kaum einer allgemeinern Betrachtung der Folgen dieses Processes. Der wesentlichste und generellste Erfolg der Verwitterung war der, dass aus unlöslichen mineralischen wie organischen Substanzen lösliche Stoffe, und dass unter den organischen auch gewisse flüchtige Säuren erzeugt werden. Ihren therapeutischen Werth erhalten die Moorbäder zweifelsohne erst durch den Verwitterungsprocess; denn wenn auch wohl nicht in Abrede zu stellen ist, dass sie einen Theil ihrer Wirkung dem mechanischen Hautreize verdanken, den die Wurzelstücken und andere unlösliche Moleküle derselben ausüben: so würden sie doch nicht so ganz von Sandbädern (wie sie z. B. auf Ischia gebräuchlich sind) oder Bädern in gemeinem Moor verschiedene Wirkungen äussern, wären nicht gleichzeitig ihre chemischen Bestandtheile heilkräftig.

Man hat hier und da den Gedanken gehegt, die Phosphorsäure, welche sich im Moor an Eisenoxyd gebunden, oft in starken Anflügen als Vivianit vorfindet, besitze trotz der Unlöslichkeit ihrer Verbindung eine erhebliche Wirksamkeit, da sie bekanntlich in der thierischen Stoffmetamorphose sonst eine so wichtige Rolle spielt. Allein die Idee, das unlösliche Eisenphosphat die menschliche Haut durchdringen und dann im Blute eine oder die andere Verrichtung ausüben zu lassen, bedarf wohl kaum erst einer Widerlegung; denn sie gehört demselben Aberglauben an, der noch vor wenigen Decennien wähnte, in Sümpfen könne sich aus Kohlenstoff und Wasserstoff Eisen oder Schwefelkies bilden, oder im thierischen Organismus könne sich Kupfer in Zink verwandeln u. dergl.

Dürfen wir nun vorläufig die Heilkraft eines Moorbades *im Allgemeinen* als proportional seinem Gehalte an löslichen Bestandtheilen annehmen, so würde sich zunächst im besondern Bezug auf den Marienbader Mineralmoor ergeben, dass, da im vollständig verwitterten Moor mehr als zehn Mal so viel lösliche Stoffe enthalten sind, als in dem gewöhnlich von der Halde zu Bädern entlehnten, dessen Wirkungskraft noch um das Zehnfache mittelst eines durchgreifenden Verwitterungsprocesses verstärkt werden könne. Oder: man würde, da schon jetzt die Moorbäder so unzweifelhaft heilkräftig sind, nur den zehnten Theil der Menge von vollständig verwitterter Moorerde zu einem Bade zu verwenden haben, den man jetzt zu verbrauchen pflegt. Abgesehen von mancherlei technischen Vortheilen, welche die möglichst vollständigste Verwitterung des Mineralmoors für die Anstellung der Bäder mit sich führen würde, dürfte die Anwendung vollständig verwitterten Moors noch den grossen Vortheil haben, dass es, indem man die zu einem Bade gebrauchte Menge solcher Moorerde beliebig verändern kann, ganz in die Hand des Arztes gegeben ist, die Dosis des wirksamen Mittels zu vermindern oder zu erhöhen; ja für manche höchst sensible Personen, denen die Moorbäder in ihrer jetzigen Form zu viel Aufregung verursachen, obgleich sie sonst ihnen sehr wohlthätig sein würden, können dann noch Moorbäder von

kleinern Dosen völlig verwitterten Moores mit Nutzen gebraucht werden. Auch würde man dann, wenn man die Gabe ganz in der Gewalt hat, sich z. B. nicht mehr so darüber zu erhitzen Ursache haben, ob jener Moor etwas mehr Eisenverbindungen enthält, als der andere; ein Streitpunkt, der uns überhaupt ziemlich überflüssig dünkt; denn man kann doch unmöglich auf die Stahl- und Eisenmoorbäder die Bauernregel anwenden wollen: viel hilft viel.

Man liebt es heutzutage, sich in der Pharmakologie wie in den dieser näher verwandten Disciplinen auf den sogenannten physiologischen Standpunkt zu stellen; allein es schleicht sich hier oft genug eine Afterphysiologie ein, die im völligen Missverständniss gewisser physikalischer, chemischer und physiologischer Sätze oft gerade das Gegentheil von dem lehrt, was die Physiologie erwiesen hat. So beruhigt man sich nicht blos dabei, die ärztliche Erfahrung geltend zu machen, dass eisenhaltige Bäder in den und den krankhaften Zuständen mit dem grössten Nutzen angewendet werden, sondern man erkühnt sich auch zu behaupten, „physiologische Versuche lehrten, dass lösliche Eisensalze durch die Haut aufgesogen würden.“ Die physiologischen Versuche lehren aber das directe Gegentheil. Wir bestreiten den Nutzen eisenhaltiger Bäder keineswegs, ja wir glauben sogar an *diese* ärztliche Erfahrung: allein von einer Aufsaugung des Eisens durch die unverletzte Epidermis weiss die heutige Physiologie noch nichts. Wir verweisen hier nur auf die beste Abhandlung über diesen Gegenstand, auf den Artikel „Haut“ von Krause in Rud. Wagner's Handwörterbuch der Physiologie (Bd. II.). Krause, einer der gewissenhaftesten und sorgfältigsten physiologischen Forscher, ist, nachdem er kritisch die bis dahin über die Resorption durch die Haut angestellten Versuche beleuchtet hatte, in Folge einer Menge scharfsinnig ausgeführter Experimente zu dem Schlusse gekommen, dass aus allen den von ihm mitgetheilten „Thatsachen unzweifelhaft hervorgeht, dass die Hornschicht der Epidermis Flüssigkeiten (und Lösungen) *im tropfbaren Zustande* weder durch sichtbare Poren, noch durch Imbibition, noch durch Diffusion (Endosmose und

Exosmose) hindurchgehen lässt — mit Ausnahme der wenigen Flüssigkeiten, welche eine chemisch auflösende Wirkung auf die Zellen oder wenigstens auf den Zusammenhang derselben ausüben" (a. a. O. S. 156).

Am allerallgemeinsten wurde und wird noch angenommen, dass *Chlornatrium*, *Brom*- und *Jodnatrium* durch die Haut aufgesogen werden, da man sich ohne eine solche Aufsaugung die bekannte und erwiesene Wirkung der Sool- und Seebäder nicht zu erklären vermochte: allein da hat erst jüngst Beneke in einer sehr schönen Arbeit „über die Wirkung des Nordseebades" (Göttingen 1855) — hauptsächlich S. 64 — durch die exactesten Versuche nachgewiesen, dass im Seebade „keine irgend erhebliche Menge Chlornatrium aufgesogen wird", ja wahrscheinlich gar nichts aufgenommen wird; L. Lehmann (Archiv des Vereins f. gemeinschaftl. Arb. z. Förderung der wissenschaftl. Heilk. Bd. II. Hft. 1, S. 21 ff.) hat sogar mit ziemlicher Bestimmtheit erwiesen, dass im Bade selbst wenig Wasser aufgesogen wird. Auf die Aufsaugung flüchtiger Stoffe durch die Haut werden wir weiter unten zurückkommen; da solche Stoffe die Haut wirklich durchdringen und in die Säftemasse übergehen, so lag der Gedanke nahe, die Resorptionsfähigkeit des Jods durch die Haut mit der des Jodkaliums zu vergleichen. Ich habe daher theils an mir selbst solche Versuche angestellt, theils von meinen Schülern ausführen lassen: nachdem durch vorgängige Fussbäder (immer bis an die Knie reichend) die Haut möglichst erweicht und zu den Versuchen besonders vorbereitet worden war, wurden Fussbäder genommen von 6 Kilogrm. Wasser, in welchem verschiedene Mengen Jod gelöst waren. Ich habe früher gefunden (s. mein Lehrb. d. physiol. Chem. Bd. II, S. 19, 2. Aufl.), dass Jod viel früher im Speichel nachweisbar ist, als im Urin, deshalb prüfte ich während des Gebrauchs eines Jodfussbades zu wiederholten Malen den Speichel des Badenden; es ergab sich durchschnittlich, dass, wenn in jenen 6 Kilogrm. Wasser 1,5 Grm. Jod gelöst waren, in Zeit von 30 bis 40 Minuten Jod im Speichel nachweisbar war. Wurde dagegen eine solche Menge Jodkalium, welche 1,5 Grm. Jod enthielt,

d. h. also 1,885 Grm. zu dem Bade verwendet, so war weder im Speichel noch im Harn nach kürzerer oder längerer Zeit eine Spur Jod nachzuweisen. Später wurden 2, 3 und 4 Grm. Jodkalium zu den Bädern verwendet, der ganze in den nächstfolgenden 24 Stunden gelassene Harn gesammelt; allein auch aus dem mit Salpetersäure oder Chlor behandelten Harnrückstande konnte weder durch Extraction mit Chloroform u. s. w., noch durch Stärkemehl oder Palladiumchlorür u. dgl. Jod erhalten werden. Zu ähnlichen negativen Resultaten gelangten wir mit Bädern, die grössere oder geringere Mengen gelbes Blutlaugensalz enthielten, welches innerlich selbst in kleinen Gaben genommen, so leicht nachweisbar im Harne ist.

Fragen wir nun aber speciell nach der Resorption der *Eisensalze* durch die Haut, so existiren in der Physiologie bereits exacte Versuche, dass eine solche Resorbirbarkeit *nicht* existirt. Krause (a. o. a. O.) hat Eisenchloridlösungen nie durch Hautstücke hindurchdringen sehen, an welchen die Epidermis noch unverletzt war; zu demselben negativen Resultate ist in neuester Zeit Quevenne gekommen, welcher Lösungen von milchsaurem Eisenoxyd, die noch mit Essigsäure angesäuert waren, durch menschliche Haut von reinem Wasser oder verdünnten Lösungen kohlens. Natrons trennte (*Arch. de physiol.* Bouchardat. Paris 1854. Oct. p. 126—130). Ja das Eisen geht, selbst wenn es unter die Haut gebracht wird, so äusserst langsam und in geringer Menge in die Säftemasse über, dass einer der bedeutendsten französischen Physiologen, Claude Bernard, in Folge seiner Versuche selbst an der Resorbirbarkeit löslicher Eisenverbindungen durch den Darmkanal zweifelt (*Cours verbal de physiologie*, p. 17). Bernard injicirte einem Kaninchen eine gesättigte Lösung von 8 Grm. milchsaurem Eisenoxyd in das Unterhautbindegewebe des Halses und gleich darauf 8 Grm. einer 3 p. C. haltenden Lösung von Kaliumeisencyanür in das Unterhautbindegewebe des rechten Schenkels; nach $^3/_4$ so wie nach 10 Std. konnte nirgends eine Spur von Berlinerblau bemerkt werden, ausser an den Punkten des Halsbindegewebes, in welches die Eisenlösung unmittelbar eingedrungen war. Dieser

Versuch beweist wenigstens, dass die löslichsten Eisensalze selbst durch die für andere Substanzen sehr leicht permeabeln Häute äusserst schwierig und langsam hindurchdringen. Man darf daher gewiss am allerwenigsten von der Epidermis erwarten, dass sie Eisensalze durch sich hindurchgehen lasse.

Da sich mit eisenhaltigen Bädern nicht so genaue und schlagende Versuche anstellen lassen, als mit Jod und Jodkalium, Kaliumeisencyanür u. s. w., insofern das Eisen zu lange im Organismus verweilt, weder in den Speichel noch in den Harn übergeht, in den festen Excrementen aber (mit denen es aus dem thierischen Organismus entfernt zu werden pflegt) wegen des steten von den Nahrungsmitteln herrührenden Eisengehalts nicht genau zu bestimmen ist, so wendete ich in Fussbädern zwei Salze anderer Metalle an, die zwar auch chemisch schwer nachweisbar gewesen sein würden, die aber, würden sie in kleinster Menge aus dem Bade aufgesogen worden sein, sehr bald bestimmte physiologische Erscheinungen hervorgerufen hätten. Man weiss, dass sowohl Brechweinstein als Kupfervitriol, in kleinen Gaben ins Blut gebracht, alsbald Erbrechen hervorrufen. Da ich mich vorher durch endosmotische Versuche überzeugt hatte, dass menschliche Haut, deren Epidermis unverletzt, kein Atom Brechweinstein oder Kupfervitriol hindurchdringen lässt, so gebrauchte ich selbst Fussbäder mit 3, 4 oder 6 Grm. Kupfervitriol und in gleichen Dosen Brechweinstein, hatte aber selbst nach zweistündigem Gebrauche der Fussbäder nicht die geringste Nausea, geschweige denn Erbrechen.

Diese physiologischen Versuche stehen also völlig im Einklang mit den Resultaten, zu denen die tüchtigsten neuern Forscher über diesen Gegenstand, Krause und Kürschner (R. Wagner's Handwörterb. d. Physiol. Bd. I S. 73 ff.) gelangt sind, d. h. nicht flüchtige lösliche, salinische Substanzen werden aus wässrigen Lösungen (in Bädern) nicht durch die Haut (bei unverletzter Epidermis) aufgenommen.

Dieses Endergebniss unserer Erfahrungen schliesst aber die Möglichkeit nicht aus, dass durch Druck, d. h.

durch starkes Einreiben eine kleinere Menge Salzsolution oder andere nicht flüchtige Substanzen in die Schweiss- und Talgdrüsen hineingetrieben werden können, und dass dort das lockere Epithelium eine partielle Resorption zulasse. Hierfür scheinen allerdings einige therapeutische Erfahrungen zu sprechen, eben so wie folgender von mir drei Mal mit gleichem Erfolge wiederholte Versuch. In die Haut am Halse wurde eine Salbe, von 2 Grm. Jodkalium mit 16 Grm. Schweineschmalz und 8 Grm. grauer Quecksilbersalbe eingerieben; jedes Mal trat bei mir nach 5 bis 6 Stunden reichlichere Speichelabsonderung ein und ich vermochte zwar nicht unmittelbar durch Stärkemehl und Salpetersäure, wohl aber nach Verdunsten des Speichels, Behandeln des mit Salpetersäure versetzten Rückstandes mit Chloroform u. s. w. jedes Mal Jod nachzuweisen. Ein Experimentum crucis für die Ansicht, dass Salze durch Druck, d. h. durch Einreiben zur Resorption durch die Haut gebracht werden können, ist dieses freilich noch nicht; denn obgleich ich mein Jodkalium vor der Verarbeitung zu Salbe als frei von freiem Jod gefunden hatte, so kann und muss beinahe ein Theil des Jodkaliums durch die freie Säure des Schweisses oder die Fettsäure der nicht ganz frischen Quecksilbersalbe zersetzt und freies Jod gebildet worden sein, welches als flüchtige Substanz die Epidermis leicht durchdringt. Kurz die Aufnahme nicht flüchtiger Substanzen durch die Haut unter Vermittlung äussern Drucks wird immerhin sehr gering sein und muss erst noch durch anderweite Versuche constatirt werden.

Wir behaupten also keineswegs, dass das Eisen in den Bädern und in den Moorbädern insbesondere ohne allen Einfluss auf gewisse krankhafte Zustände sei, indem auch ohne Resorption gewisse Wirkungen noch denkbar sind: allein wenn Badeärzte behaupten, „*physiologische* Versuche hätten gelehrt, dass Lösungen von Eisensalzen im Bade vermöge der Aufsaugungskraft in das Innere des Körpers übergehen", so müssen wir uns auf das bestimmteste dagegen erklären, da die heutige *Physiologie* kein einziges Beispiel eines exacten Versuches kennt, durch

welchen ein solcher Uebergang nachgewiesen wäre, und da fremde und unsere eigenen Versuche das directeste Gegentheil ergeben haben.

Was von dem Eisenvitriol der Moorbäder gilt, bezieht sich auch auf die andern *Sulphate;* wir vermögen daher auch nicht den feinen Distinctionen zu folgen, die man in Betreff der Wirkung des im Bade enthaltenen schwefelsauren Kalis und Natrons, des schwefelsauren Kalks, der schwefelsauren Alaunerde gemacht hat; ja jenes 1 pro Mille gewiss höchst unschuldiger Kieselsäure soll nach Aussage von Badeärzten „durch ihre feine Auflösung und einige Verschmelzung mit den übrigen Bestandtheilen die Wirksamkeit der ganzen Moorbadmischung erhöhen".

So soll auch das bei $+50^0$ noch starre, nur zu 1 p. C. im trocknen Moor, im Bade aber kaum zu 0,1 pro Mille enthaltene *Wachs* „erweichend, einhüllend und erschlaffend" wirken, während die 10 bis 15 und 20 p. C. schwefelsaure Thonerde und Eisenoxyds durch ihre *adstringirende* Wirkung das Moorbad zu einem der trefflichsten Heilmittel machen.

Hauptsächlich sollen aber die *Humusstoffe* „durch ihre einhüllende Eigenschaft den allzuheftigen Eingriff der Salze des Moors mässigen, ohne deren Heilwirkung zu beeinträchtigen". Man lässt also hier der Natur ein Verfahren einschlagen, welches man in ganz analoger Weise von Menschen ausgeführt missbilligen würde; denn was würde man von einem Arzte sagen, der das Elixirium acidum Halleri verordnete, und zur Milderung der Wirkung desselben Zusatz von Aetzkali verordnete, oder von dem Richter, der 30 Stück Stockhiebe zuerkannte, zur Milderung derselben aber ein Brett oder ein gepolstertes Kissen zwischen Stock und leidenden Theil anbringen liesse? Wäre in dem einen oder andern Falle eine Wirkung noch wahrnehmbar, so würde sie durch das Kalihydrat oder das Polster sicherlich „beeinträchtigt" sein. Freilich ist jenes die gewöhnliche Logik in der Pharmakologie.

Dass die gasigen Bestandtheile der Moorerde von erheblichem Einflusse auf die Wirksamkeit der Moorbäder seien, lässt sich nicht wohl annehmen; denn was zunächst den *Schwefelwasserstoff* betrifft, so wird solcher zwar beim

Kochen des Moors mit Wasser in geringen Mengen entwickelt: allein die Menge dieses Gases in den gewöhnlichen Moorbädern ist so gering, dass man sie nicht einmal durch das schärfste Reagens, nämlich durch das Geruchsorgan, zu erkennen pflegt. Auf die Wirkung der *Kohlensäure* darf man aber wohl in Bädern, die eine Temperatur von 30 bis 40° C. haben und noch überdies, wie die Moorbäder, wegen ihres Gehalts an festen Theilen leicht zur Entwicklung der Gase Veranlassung geben, gewiss nie viel rechnen. Derjenige, welcher einigermaassen vertraut ist mit den von Saussüre, Henry, Dalton und neuerdings von Bunsen (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII, S. 1—50) ausgeführten Versuchen, wird wissen, wie gering der Absorptionscoëfficient der Kohlensäure für reines Wasser bei höherer Temperatur ist; schon durch Saussüre wissen wir aber, dass jener Absorptionscoëfficient noch sehr herabgedrückt wird, wenn viel Salze in Wasser gelöst sind. Ist aber die Menge der Kohlensäure im Moorbade an sich gering, so lässt sich noch viel weniger deren Wirkung im Moorbade deuten. Ueber die Wirkung der Kohlensäurebäder ist zwar schon ziemlich viel geschrieben worden: allein zu recht bestimmten Indikationen derselben scheint man noch keineswegs gekommen zu sein; an wirklich physiologischen Versuchen über die Einwirkung der Kohlensäure auf die Haut und einzelne Partien derselben fehlt es noch gänzlich; erst in einer der letzten Sitzungen der Pariser Akademie hat Boussingault (*Compt. rend. T. XL, p.* 1006 ff.) auf die Einwirkung des Kohlensäuregases auf die Haut aufmerksam gemacht, dabei aber auffallender Weise der wahrnehmbarsten Einwirkung, nämlich des ausserordentlich gesteigerten Wärmegefühls in der Scrotalhaut, nicht Erwähnung gethan.

Haben wir nun also von den Hauptbestandtheilen, und zwar den bis jetzt bekannten Constituentien der Moorbäder nachgewiesen, dass es wenigstens vorschnell sein würde, wenn man ihre Wirkung von einer Absorption durch die Haut ableitete: so müssen wir dagegen den von uns in der verwitterten Moorerde entdeckten flüchtigen Stoffen die Eigenschaft beimessen, wesentlich zur therapeutischen

Wirkung genannter Bäder beizutragen. Es ist nämlich nicht blos durch sehr gute und bekannte ärztliche Erfahrungen, sondern auch durch physikalisch-physiologische Versuche constatirt, dass für flüchtige und in Dampfform übergehende Stoffe die Epidermis permeabel ist; wir verweisen hier nur kurz auf die vortreffliche Abhandlung Krause's über die „Haut" (in R. Wagner's Handwörterb. Bd. II.). Unter den flüchtigen Substanzen, die wir in der verwitterten Moorerde fanden, steht die *Ameisensäure* obenan, ein Stoff, der schon seit alten Zeiten in der Medicin als äusserliches Mittel gegen viele der Zufälle angewendet worden ist, gegen welche heute die Moorbäder empfohlen werden. Wie fast alle Arzneimittel, so ist auch die Ameisensäure in der Gunst der Aerzte bald mehr gestiegen, bald so gesunken, dass sie fast in Vergessenheit gekommen ist. In neuester Zeit haben sie die Aerzte fast unbewusst wieder in Gebrauch gezogen, indem sie die Fichtennadeln oder das Waldwollextract zu Bädern verwendeten. Wir erkühnen uns deshalb noch nicht, diese Art Bäder mit den Mineralmoorbädern in eine Reihe zu stellen: allein vielleicht ist der Gedanke nicht ganz inept, Waldwollextractbäder als vorbereitende für Mineralmoorbäder in gewissen Fällen anzuwenden. Dass auch die andern flüchtigen Säuren und die kampherähnliche Substanz des Mineralmoors ebenfalls der Resorption durch die Haut anheimfallen und innerhalb des Organismus gewisse Wirkungen ausüben, steht nach allen vorliegenden physiologischen Thatsachen nicht zu bezweifeln. Wenn wir aber trotz des immerhin geringen Gehalts des verwitterten Moors an flüchtigen Bestandtheilen diesen doch eine der Hauptwirkungen der Moorbäder zuschreiben: so darf das nicht wohl so sehr Wunder nehmen, da wir wissen, in welch geringen Mengen flüchtige Substanzen überhaupt schon im Blute und im Nervensysteme auffallende Wirkungen hervorbringen; wir denken hier weniger an Cantharidin und dergl., als vielmehr an solche, die sich in chemischer Hinsicht sonst sehr indifferent zeigen, wie Aether, Alkohol, Kampher und viele ätherische Oele.

Zum Schlusse kann ich nicht unerwähnt lassen, dass

es von unserem Gesichtspunkte aus ein sehr thörichtes Unternehmen ist, wenn man, wie an manchen Orten geschieht, in gewöhnlichen Schlamm oder Moor ein beliebiges Mineralwasser leitet und damit einen Mineralmoor hergestellt zu haben wähnt. Wir haben gesehen, dass erst der Verwitterungsprocess den schwefelkieshaltigen Mineralmoor zur Heilerde macht, und dass erst durch die Verwitterung die letzterwähnten flüchtigen und heilkräftigsten Substanzen (unter Vermittlung des Eisenoxydhydrats) erzeugt werden. Leitet man in einen Schlamm irgend welches Mineralwasser, so wird und muss das daraus bereitete Schlammbad auch seine Wirkung haben, aber gewiss nicht die, welche ein aus Marienbader verwitterter Moorerde bereitetes Bad besitzt.

Wenn wir an die oben mitgetheilten analytischen Ergebnisse einige kritische Betrachtungen über die Mittel, welche die Physiologie zur Erklärung der Wirkungsweise der aus verwittertem Mineralmoor bereiteten Bäder darbietet, anzuknüpfen uns erlaubten, so geschah dies nur, um auch in diesem Theile der Balneotherapie einen geringen Anstoss zu rationellerer Forschung zu geben, als bisher geschehen ist. Die neuere Pharmakologie hat bei allen ihren Irrungen sich doch auf eine physiologische Basis zu stellen gesucht und, sich aller frühern schöngeistigen Phrasen und romantischen Ideen entschlagend, den wahrhaft naturwissenschaftlichen Standpunkt möglichst festgehalten; während aber dort sich der exacten Forschung noch unzählige Uebelstände hemmend entgegenstellen, scheint es uns, als ob eine physiologische Untersuchung der Wirkungen der Bäder auf den thierischen Organismus unsern Kräften noch weit zugänglicher wäre, wie schon die schönen von L. Lehmann und Beneke gemachten Beobachtungen zur Genüge darthun. Eine physiologische Untersuchung des Einflusses der Bäder auf den thierischen Organismus wird das beste Mittel- und Verbindungsglied zwischen einer rationellen Diätetik und einer wahrhaft rationellen Pharmakologie bilden.

XLIX.

Ueber die Wirkung des Phosphorchlorürs auf die Monohydrate mehrer Säuren.

Von

Béchamp.

(Compt. rend. t. XL. (No. 17.) 1855. pag. 944.)

Cahours hat die Chlorüre mehrer organischer Radikale erhalten, indem er Phosphorchlorid auf die Monohydrate der entsprechenden Säuren wirken liess. Die Reaction beim Benzoylchlorür wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_{14}H_5O_3, HO + PCl_5 = ClH + PO_2Cl_3 + C_{14}H_5O_2Cl.$$

Gerhardt hat darauf aufmerksam gemacht, dass die Wirkung des Phosphorchlorids nicht blos eine Doppelzersetzung ist, sondern dass sie aus 2 aufeinander folgenden Wirkungen besteht, was die Entwicklung der Chlorwasserstoffsäure beweist. Er stellt in seinem Systeme die Zersetzung der Benzoësäure folgendermassen dar:

$$C_{14}H_6O_4 + PCl_5 = \underbrace{C_{14}H_6O_2Cl_2}_{\text{Chlorwasserstoffs. Chlorbenzoyl.}} + PO_2Cl_3$$

Das chlorwasserstoffsaure Chlorbenzoyl, welches sich zu bilden scheint, zersetzt sich darauf in Chlorwasserstoffsäure und Chlorbenzoyl:

$$C_{14}H_6O_2Cl_2 = ClH + C_{14}H_5O_2Cl.$$

Dieses Resultat lässt sich aber noch einfacher erklären. Bemerken wir zunächst, dass das Chlor in der hypothetischen Verbindung $C_{14}H_6O_2Cl_2$ zwei verschiedene Rollen spielen muss, wie dies in der That in den Chlorwasserstoffverbindungen des gechlorten Doppeltkohlenwasserstoff stattfindet, wie Regnault bewiesen hat.

Gerhardt hat später mehre andere organische Chlorüre durch die Einwirkung des Phosphoroxychlorürs auf

die Kalisalze gewisser einbasischer Säuren, z. B. der Essigsäure und der Buttersäure erhalten.

Es ist mir gelungen, diese Verbindungen auf einfachere Weise zu erhalten, indem ich Phosphorchlorür auf die Monohydrate der Essigsäure und Buttersäure wirken liess. Ich bin zu diesem Resultate durch folgende Betrachtungen gelangt.

I. Es ist bemerkenswerth 1) dass die einfachen Aether, die wasserfreien einbasischen Säuren und die entsprechenden Chlorüre ein durch 2 oder 4 Volumen Dampf repräsentirtes Aequivalent haben und mit dem Wasser oder der Chlorwasserstoffsäure in Bezug auf ihre Condensation verglichen werden können.

$$\left.\begin{array}{r} H = 2 \text{ Vol.} \\ O = 1 \text{ Vol.} \end{array}\right\} = HO = 2 \text{ Vol.}$$

$$\left.\begin{array}{r} C_4H_5 = 2 \text{ Vol.?} \\ O = 1 \text{ Vol.} \end{array}\right\} = C_4H_5O = 2 \text{ Vol.}$$

$$\left.\begin{array}{r} C_4H_3O_2 = 2 \text{ Vol.?} \\ O = 1 \text{ Vol.} \end{array}\right\} = (C_4H_3O_2)O = 2 \text{ Vol.}$$

$$\left.\begin{array}{r} H = 2 \text{ Vol.} \\ Cl = 2 \text{ Vol.} \end{array}\right\} = ClH = 4 \text{ Vol.}$$

$$\left.\begin{array}{r} C_4H_5 = 2 \text{ Vol.?} \\ Cl = 2 \text{ Vol.} \end{array}\right\} = C_4H_5Cl = 4 \text{ Vol.}$$

$$\left.\begin{array}{r} C_4H_3O_2 = 2 \text{ Vol.?} \\ Cl = 2 \text{ Vol.} \end{array}\right\} = (C_4H_2O_2)Cl = 4 \text{ Vol.}$$

2) Dass die Aether der am besten charakterisirten einbasischen Säuren 4 Vol. Dampf in ihrem Aequivalent enthalten, wie der Alkohol, und dass das Aequivalent dieser einbasischen Säuremonohydrate selbst durch 4 Vol. Dampf repräsentirt wird, eben so wie Gerhardt's doppelte Anhydride, nämlich:

$$C_4H_5O + HO = C_4H_5O, HO = 4 \text{ Vol.}$$

$$(C_4H_3O_2)O + HO = C_4H_3O_3, HO = 4 \text{ Vol.}$$

$$C_4H_5O + (C_{14}H_5O_2)O = C_4H_5O, C_{14}H_5O_3 = 4 \text{ Vol.}$$

$$(C_4H_3O_2)O + (C_{14}H_5O_2)O = C_4H_3O_3, C_{14}H_5O_3 = 4 \text{ Vol.}$$

II. Das Phosphorchlorür zersetzt sich in Berührung mit Wasser unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure; wenn die wasserfreie Essigsäure mit dem Wasser vergleichbar ist, so muss sie sich in Berührung mit Phos-

phorchlorür zersetzen und Acetylchlorür entwickeln, während das Monohydrat der Essigsäure Chlorwasserstoffsäure, Acetylchlorür und phosphorige Säure geben muss. Der Erfolg hat meiner Erwartung entsprochen.

Wenn man Essigsäuremonohydrat*) mit Phosphorchlorür behandelt, so bemerkt man, dass das Phosphorchlorür sich in der Säure auflöst, aber schon bei +15° beginnt die Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure. Ich habe das Gemenge in eine zugeschmolzene Röhre gebracht, die Flüssigkeit trübte sich bald und es setzte sich eine klebrige Substanz ab, nachdem die Röhre eine Zeitlang einer Temperatur von 30—40° ausgesetzt worden war. Als die Operation beendigt schien, zerbrach ich die ausgezogene Spitze der Röhre, es entwickelte sich ein Strom von Chlorwasserstoffsäure. Der sehr bewegliche Theil der in der Röhre enthaltenen Flüssigkeit war fast reines Chloracetyl, welches zwischen 54 und 57° abdestillirte. Der zähe Rückstand war wasserhaltige phosphorige Säure, wie ihre Reactionen zeigten. Folglich zersetzt sich das Monohydrat der Essigsäure in Berührung mit Phosphorchlorür, wie es ein Gemenge von Wasser und wasserfreier Essigsäure thun würde:

$$3C_4H_3O_3,HO = 3ClH + PO_3 + 3C_4H_3O_2ClPO_3.$$

Nur entzieht die entstehende phosphorige Säure durch eine secundäre Wirkung einem Theile der Essigsäure ihr Wasser. Es bildet sich wasserfreie Essigsäure, welche wiederum in Acetylchlorür verwandelt wird, wie es der folgende Versuch zeigt.

Ich habe das Acetylchlorür der vorhergehenden Operation in wasserfreie Essigsäure umgewandelt, indem ich es mit geschmolzenem essigsauren Natron destillirte. Das Produkt über einer neuen Menge von essigsaurem Natron abdestillirt, wurde endlich rectificirt und nur der bei 137° übergehende Theil aufgefangen. Es war dies nur wasserfreie Essigsäure, ohne Spur von Chloracetyl. Die wasserhaltige Essigsäure und das Phosphorchlorür waren im

*) Die Säure, deren ich mich bediente, war noch bei +16° krystallisirt.

Verhältnisse der Mengen angewendet worden, welche die folgende Gleichung fordert:

$$3C_4H_3O_3 + PCl_3 = PO_3 + 3C_4H_3O_2Cl.$$

Das Phosphorchlorür löst sich in der wasserfreien Säure ohne Gasentwicklung. Als das Gemenge in eine zugeschmolzene Röhre gebracht worden war, trat bei gegewöhnlicher Temperatur, selbst nach mehren Stunden, keine Reaction ein. Erhitzt man aber im Wasserbade, so trübt sich das Gemenge bei 65⁰ und es scheidet sich eine feste weisse Substanz ab, welche gegen 80⁰ gelb wird. Nach dem Zerbrechen der Röhre zeigte sich keine Spur von Gasentwicklung. Der flüssige Theil destillirte zwischen 55⁰ und 60⁰ über. Er bestand aus Chloracetyl ohne Spur von Phosphorchlorür. Der feste Theil war wasserfreie phosphorige Säure mit Chloracetyl getränkt.

Die Zersetzung des Essigsäuremonohydrats erfolgt demnach in 2 Perioden. Die beiden Flüssigkeiten mischen sich zuvörderst, bald darauf aber entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure, das Gemisch trübt sich, es scheidet sich wasserhaltige phosphorige Säure ab und es entsteht Chloracetyl.

Wenn dem aber so ist, so würde auch die Zersetzung der Monohydrate der Säuren durch das Phosphorchlorid in 2 Perioden erfolgen, nämlich:

$$2C_{14}H_5O_3,HO + 2PCl_5 = PO_2Cl_3 + 2ClH + PO_2Cl_3 + C_{14}H_5O_2Cl.$$

Ich habe Versuche begonnen, aus welchen sich ergiebt, dass alle einbasischen Säuren durch das Phosphorchlorür auf gleiche Weise zersetzt werden, wie die Essigsäure.

L.

Ueber den activen Sauerstoff.

Von

Aug. Houzeau.

(Compt. rend. t. XL, (No. 17.) p. 947.)

Bei Betrachtung des merkwürdigsten Falles, in welchem der Sauerstoff im Entstehungszustande sich befindet, nämlich der Bereitung des oxydirten Wassers, kam ich auf die Vermuthung, dass, wenn es gelänge, eines der beiden Sauerstoffatome des Bariumsuperoxydes in Freiheit zu setzen, dasselbe mit höchst oxydirenden Eigenschaften auftreten würde. In der That gelingt dies, wenn man bei niedriger Temperatur Schwefelsäuremonohydrat auf Bariumsuperoxyd wirken lässt.

Der einfachste Apparat, dessen man sich dabei bedienen kann, besteht aus einem doppelt tubulirten Ballon. Der engere Hals ist mit einer Ableitungsröhre versehen, die unter eine mit Wasser gesperrte Glocke führt. Man bringt Schwefelsäure in den Ballon, wirft Bariumsuperoxyd in kleinen Stücken hinzu und verschliesst schnell den Hals des Ballons. Bald beginnt die Gasentwicklung, sie geht um so schneller vor sich, je stärker sich die Mischung erwärmt. Bisweilen muss man die Reaction durch Anwendung eines auf 50—60° erwärmten Wasserbades befördern, bisweilen sie durch kaltes Wasser mässigen.

Das sich entwickelnde Sauerstoffgas ist farblos und besitzt einen starken Geruch. Es muss mit Vorsicht eingeathmet werden, in grösserer Menge bringt es Eckel und Erbrechen hervor. Sein Geruch, obwohl er anfangs nichts Widriges hat, wird unerträglich, wenn man es oft empfunden hat; sein Geschmack erinnert etwas an Hummer. Auf 75° erwärmt oder dem Sonnenlichte ausgesetzt verliert es alle seine activen Eigenschaften. Bei Gegenwart von Wasser und in gewöhnlicher Temperatur oxydirt es die meisten Metalle, selbst das Silber. Verwandelt im Allgemeinen

die Metalloxyde in Superoxyde, die arsenige Säure in Arseniksäure u. s. w. Die Alkalien (Kali, Natron, Kalk, Baryt) und die Säuren (Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure) wirken stark darauf.

Ammoniak mit dem activen Sauerstoff in Berührung gebracht wird sofort zersetzt und es bildet sich Salpetersäure. Man braucht nur in eine mit dem Gase gefüllte Röhre einen mit Ammoniaklösung befeuchteten Glasstab zu tauchen, so bilden sich augenblicklich weisse Dämpfe von salpetersaurem Ammoniak.

Der unentzündliche Phosphorwasserstoff, welcher bei 20° in gewöhnlichem Sauerstoff unveränderlich ist, verbrennt im activen Gase unter Lichtentwicklung.

Chlorwasserstoffsäure in wässriger Lösung wird davon zersetzt, der Sauerstoff oxydirt den Wasserstoff und das frei gewordene Chlor löst Goldblätter auf, welche man in die Säure bringt. Der active Sauerstoff ist also ein chlorendes Mittel in demselben Sinne, wie das Chlor ein oxydirendes ist, und dieser merkwürdigen oxydirenden Kraft verdanken die Metallsuperoxyde die Eigenschaft, Chlor aus der Chlorwasserstoffsäure zu entwickeln.

Der active Sauerstoff wirkt noch schneller auf Jodkalium und setzt das Jod in Freiheit. Er entfärbt die Aufgüsse von Lakmus, Cochenille, Campecheholz, Indigotinctur etc. Poröse Körper absorbiren denselben und heben seine active Eigenschaft auf. Lässt man das Gas langsam durch eine mit Amianth, Platinschwamm, Charpie, Baumwolle oder Wolle gefüllte Glasröhre gehen, so verliert es seinen Geruch und seine oxydirenden Eigenschaften.

In folgender Tabelle sind die Eigenschaften des activen Sauerstoffs neben die des gewöhnlichen gestellt.

Gewöhnlicher Sauerstoff bei 15°.	*Activer Sauerstoff bei* 15°.
Farbloses, geruchloses, geschmackloses Gas.	Farbloses, sehr riechendes Gas, von Hummer-Geschmack.
Ohne starke Wirkung auf blaues Lakmus.	Entfärbt rasch blaues Lakmus.
Oxydirt Silber nicht.	Oxydirt Silber.
Ohne Wirkung auf Ammoniak.	Oxydirt das Ammoniak und verwandelt es in salpetersaures Salz.
Ohne Wirkung auf Phosphorwasserstoff.	Entzündet sofort das Phosphorwasserstoff.
Zersetzt das Jodkalium nicht.	Wirkt schnell auf Jodkalium und macht das Jod frei.
Reagirt nicht auf Chlorwasserstoffsäure.	Zersetzt die Chlorwasserstoffsäure und macht das Chlor frei.
Ist ein schwach oxydirendes Mittel.	Ist ein kräftiges Oxydationsmittel.
Sehr beständig b. allen Temperaturen.	Beständig bei 15°, wird bei 75° zerstört.

Das Bariumsuperoxyd ist nicht der einzige Körper, welcher activen Sauerstoff entwickelt, auch aus andern oxydirten Substanzen habe ich denselben unter Umständen erhalten. (Der Verf. spricht ferner die bekanntlich schon von Schönbein aufgestellte Ansicht aus, dass der active Sauerstoff in seinen Verbindungen präexistire.)

Die gewöhnlichen Methoden, welche man zur Entwicklung des Sauerstoffes benutzt, begünstigen die Entwicklung des Gases in seinem ursprünglichen Zustande nicht, da sie sich auf die Anwendung der Wärme, des Lichts und der katalytischen Kraft gründen, welche die Activität des Sauerstoffes zu zerstören im Stande sind. Es scheint, dass beim Glühen des Mangan-, Bariumsuperoxydes u. s. w. der chlorsauren und chromsauren Salze es unmöglich ist, daraus activen Sauerstoff zu erhalten; so wie denn auch der durch

Zersetzung des Quecksilberoxyds erhaltene Sauerstoff durch die Hitze verändert ist.

Der Verf. behält sich vor, in einer zweiten Abhandlung den activen Sauerstoff mit dem Ozon zu vergleichen, über dessen Natur, trotz der Arbeiten von Schönbein, Marignac, de la Rive, Fremy, Becquerel und Baumert die Meinungen noch immer getheilt sind.

LI.

Notizen.

1) *Ueber das Upasgift*

theilt E. Mayer (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, pag. 250) Folgendes aus eigner Anschauung mit:

Der *Pohon upas*, der Upas- oder Giftbaum (Upas bedeutet im Malayischen jedes Pflanzengift) ist auf Borneo sehr häufig, auf Java dagegen fast ausgerottet. Der Baum erreicht bedeutende Höhe und ist unserer Buche am ähnlichsten, seine Blätter sind oval und saftig. Wasser, welches auf seinen Blättern gestanden, macht auf der Haut rothe Flecken und soll später Blasen ziehen. Dass der Aufenthalt unter dem Baum von nachtheiligen Folgen ist, Betäubung und Anschwellung des Kopfes nach sich zieht, wurde durch einen Fall constatirt.

Ueber die Bereitung des Pfeilgifts liess sich nichts weiter mit Bestimmtheit ermitteln, als dass es von den Priestern (Zauberern) aus dem mit gewissen Ceremonien gesammelten Saft des Upasbaums gekocht wird. Der Verf. verschaffte sich eine kleine Menge desselben in einem Bambusröhrchen von 6 Decimeter Länge und $1^1/_2$ Decim. Durchmesser und fand, dass es eine dunkelschwarzbraune, klebrig zähe Masse war, die auf der Spitze eines eingetauchten Pfeils schnell zu einer spröden, schwarzen Kruste erhärtete. Es bewirkt, sobald es mit dem Blut in Berührung

kommt, äusserst schnell den Tod unter Zuckungen. — Die damit getödteten Thiere können unbesorgt genossen werden, wenn gleich nach der Verwundung die Umgebung der Wunde ausgeschnitten wird. Ein Gegengift gegen das Upasgift ist den Europäern auf den Sunda-Inseln nicht bekannt, und doch scheinen die Eingebornen eines zu kennen, denn sie äusserten bei Gelegenheit eines durch eingenommenes Upasgift verursachten Selbstmordes, dass das Individuum hätte gerettet werden können, wenn sie etwas früher dazu gekommen wären.

---

2) *Ueber den Wilsonit*

theilt T. S. Hunt (Philos. Mag. IX. No. 60, pag. 382) folgende Notizen mit:

Zu den früher (s. dies. Journ. LXII, 496) angeführten Eigenschaften des Wilsonits ist noch hinzuzufügen: Im Besitz von Prof. E. J. Chapman befindliche Exemplare hatten triklinische Gestalten, Härte 3,5 an den leichter spaltbaren Theilen, 5,5 an den prismatischen Enden. Spec. Gewicht 2,77. Das fein pulverisirte Mineral gab an verdünnte Salzsäure Kalk ab unter Entwicklung von Kohlensäure und zurück blieb das rosenfarbene Silicat von folgender Zusammensetzung:

	a.	b.	c.
$\dddot{\text{Si}}$	47,50	47,70	47,42
$\overline{\dddot{\text{Al}}}$	31,17	31,22	34,80
$\dot{\text{Mg}}$	4,25	4,14	0,73
$\dot{\text{Ca}}$	1,51	0,39	0,42
$\dot{\text{K}}$	9,22	9,38	
$\dot{\text{Na}}$	0,82	0,95	
$\dot{\text{H}}$	5,50	5,35	

c. ist von Prof. Croft ausgeführt. Darnach scheint das Mineral zu den Feldspathen zu gehören.

---

3) *Aschenbestandtheile von Viscum album.*

Dieselben sind von Carl Erdmannnn (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, pag. 254) untersucht. Die Mistel war auf einem Apfelbaum gewachsen und zu Anfang Juni abgeschnitten. Die Aschenbestandtheile des Astes vom Apfelbaum, auf dem die Mistel wuchs, sind unter B. angegeben.

Wassergehalt des Stengels	von *Visc.*	56,68	p. C.
„ der Blätter	„ „	62,52	„
Aschengehalt des Stengels	„ „	1,9	„
„ der Blätter	„ „	3,85	„

In 100 Theilen Asche sind enthalten:

	Mistelblätter.	Stengel.	B.
$\dot{K}$	19,735	20,153	3,461
$\dot{N}a$	4,327	4,127	1,836
$\dot{C}a$	22,600	22,176	57,070
$\dot{M}g$	9,335	9,750	2,827
$\overline{\overline{F}}e\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}$	1,580	1,640	1,400
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}$	16,370	16,276	3,210
$\dddot{S}i$	1,250	1,050	1,000
$\dddot{S}$	2,053	2,045	0,810
Cl	0,864	0,815	0,420
$\ddot{C}$	16,800	15,720	24,300
Verlust (Kohle etc.)	6,786	6,048	2,672

---

4) *Elaylchlorür*

erhält man nach H. Limpricht (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, pag. 245) am einfachsten, wenn Aetheringas oder Steinkohlengas durch eine mit 2 Th. Braunstein, 3 Th. Kochsalz, 4 Th. Wasser und 5 Th. Schwefelsäure gefüllte Retorte geleitet wird, indem man Letztere sehr mässig erwärmt. Das Rohr, welches das Gas zuführt, taucht nur $^1/_2$ Zoll in die Chlormischung, gegen Ende der Operation steigert man die Wärme und destillirt alles Chlorelayl über.

---

5) *Zweifelhafte Aldehyde.*

Folgende Substanzen: Myriston, Palmiton und Stearon, Benzophenon, Phoron, Palmitinaldehyd, die man für Aldehyde oder Acetone hält, verbinden sich nach H. Limpricht (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, p. 246) nicht mit sauren schwefligsauren Alkalien, weder in wässriger noch in weingeistiger Lösung.

Die fünf ersten der genannten Körper wurden durch Destillation der Kalksalze der Myristinsäure, sogen. Margarinsäure, Benzoësäure und Kamphersäure dargestellt, das Palmitinaldehyd durch Behandlung des Aethals mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure.

---

6) *Ueber die Einwirkung der Luft auf arsenigsaure Alkalien*

hatte Fresenius (s. dies. Journ. LXV, p. 116) die Beobachtung gemacht, dass dabei die arsenige Säure sehr leicht in Arseniksäure übergehe und daher solche Lösungen nicht als Titrirflüssigkeiten brauchbar seien, wie sie z. B. Dr. Mohr empfiehlt (s. dies. Journ. LXIV, p. 225). Dagegen erwiedert der Letztere (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, pag. 222), dass seine Lösung von arsenigsaurem Natron, die nun 10 Monat alt sei, noch bei den letzten, jüngst angestellten Versuchen ganz unverändert die arsenige Säure enthalte, dass dasselbe bei einer 1½ Monate alten Lösung der Fall sei und dass er sich Fresenius' Beobachtung nicht anders zu erklären wisse, als vielleicht durch einen Ueberschuss an Alkali oder durch die Annahme, dass die arsenige Säure einen Zustand der leichtern und schwerern Oxydirbarkeit besitze. Seine Lösungen sind in Flaschen aufbewahrt, die 1½ Liter Luft enthalten und nur lose mit Korken verschlossen sind, und die arsenige Säure ist mit nahezu ihrem Aequivalent doppelt-kohlensauren Natrons in Lösung gebracht.

---

7) *Die Reinigung der Schwefelsäure von arseniger Säure*

gelingt nach A. Buchner (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, pag. 241) am schnellsten und wohlfeilsten, wenn man durch die erhitzte Schwefelsäure einen mässigen Strom Chlorwasserstoffgas leitet. Es verflüchtigt sich dann schnell alles Arsenik als Chlorarsen und wenn man nachher einige Zeit lang die Schwefelsäure noch erhitzt, wird auch die Salzsäure entfernt. Man erreicht dabei zugleich eine Befreiung der Schwefelsäure von Oxydationsstufen des Stickstoffs. Eine ähnliche Methode zur Reinigung der Schwefelsäure von Arsenik hat früher J. Löwe vorgeschlagen, welcher gepulvertes Kochsalz in die Schwefelsäure einzutragen empfiehlt.

Dass dieses Verfahren schnell zum Ziel führt, davon hat sich B. durch directe Versuche überzeugt, indem er bedeutende Mengen arseniger Säure in Schwefelsäure auflöste und nach vollendeter Operation die Säure im Marsh'schen Apparate prüfte; er konnte nach ½ stündigem Durchleiten des Gases durch eine glühende Röhre keine Spur eines metallischen Anflugs entdecken.

---

8) *Der Metaldehyd der Valeriansäure,*

der sich nach Parkinson sowohl bei der Behandlung des Fuselöls mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, als auch beim Erhitzen des Fuselaldehyds über seinen Siedepunkt und beim Erhitzen des schwefligsauren Valeral-Natrons mit trocknem kohlensauren Natron bilden soll, entsteht nach H. Limpricht (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, pag. 244) auf keine der genannten Arten.

Vielmehr bildet sich bei Destillation des Fuselöls mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure nur eine Flüssigkeit, die mit einer Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron einen Krystallbrei liefert und ein durch Pressen davon abzuscheidendes Oel, das durch häufig wiederholte Destillation in Fuselöl und valeriansauren Amyläther zerfällt. —

Reiner Fuselaldehyd siedet stets wieder bei 97°, selbst wenn er mehre Stunden lang in zugeschmolzenem Rohr bei 200° erhalten war, und verbindet sich vollständig mit zweifach-schwefligsaurem Natron.

Erhitzt man trocknes schwefligsaures Valeral-Natron mit trocknem kohlensauren Natron, so destillirt ebenfalls unverändertes Valeral über.

---

9) *Ueber Wolfram und Molybdän.*

Nach Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, 255) kann metallisches Wolfram als dichter, glänzender Spiegel erhalten werden, wenn man Wolframchloridgas nebst trocknem Wasserstoff durch ein glühendes Glasrohr leitet. v. Uslar fand, dass man auch statt des Chlorids das gelbe Oxychlorür anwenden kann.

Das so erhaltene Wolfram ist auf der Glasseite glänzend und mit dunkler Stahlfarbe spiegelnd, auf der andern Seite ist es heller matt eisenfarbig. Es sitzt theils fest auf dem Glase, theils kann es rollenförmig abgelöst werden. Es ist spröde, sehr hart, läuft, an der Luft erhitzt, stahlblau an, entzündet sich dann und verbrennt zu gelber Säure. v. Uslar fand als specifisches Gewicht bei +21° C. 16,54, für das aus Stickstoffwolfram reducirte 17,5, für ein aus saurem wolframsauren Kali durch Wasserstoff reducirtes pulverförmiges 18,26. Nach ältern Angaben ist das spec. Gewicht des Geschmolzenen 17,2—17,6.

Das spiegelnde Wolframmetall wird von keiner Säure, auch nicht von Königswasser und eben so wenig von concentrirter Kalilauge angegriffen. Dagegen wird es von einem Gemenge aus Kalilauge und unterchlorigsaurem Natron leicht gelöst.

Durch Schmelzen von Schwefelwolfram, WS_3, mit überschüssigem Cyankalium bildet sich nach v. Uslar kein Metall, sondern nur WS_2, welches durch erneutes Schmelzen mit Cyankalium nicht verändert wird.

Wie das Wolfram lässt sich auch Molybdän aus seinen Chloriden reduciren. v. Uslar erhielt es in Gestalt eines stark glänzenden hell stahlfarbigen Metalls, auf der innern Seite heller und matt zinnweiss. Es besitzt eine gewisse Geschmeidigkeit. Aus Molybdänsäure in einem glühenden Porzellanrohr durch Wasserstoff reducirt, sieht es wie geschmolzenes mattes Silberblech aus.

---

10) *Analyse zweier Mergel.*

C. Struckmann untersuchte zwei Mergel, den einen aus der Nähe von Melle (im Osnabrück'schen), den andern von Iburg (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, 170). Ersterer war weisslichgrau, Letzterer etwas dunkler gefärbt und aus der obern Kreide (Pläner). Die Analyse wurde so angestellt, dass man die Mergel zuerst mit Wasser, dann mit mässig concentrirter Essigsäure, endlich mit concentrirter Salzsäure kochend erschöpfte; der Rückstand war weiss und bestand aus feinen Quarzkörnern und Thontheilchen. Ein besonderer Versuch lehrte die Zerlegbarkeit und Löslichkeit der Mergel in kohlensaurem Wasser.

Der Umstand, dass nach der Behandlung mit Essigsäure nachher durch Salzsäure kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia gelöst wurden, beweist, dass die genannten Erden als Dolomite vorhanden waren.

Die quantitativen Resultate der Untersuchung sind folgende:

A. Der Mergel von Melle enthielt 0,14 p. C. in Wasser lösliche Bestandtheile (es ist nicht genau angegeben, ob lufttrocken oder bei 110°, wahrscheinlich bei letzterer Temperatur getrocknet), deren procentige Zusammensetzung unter sub a angeführt ist. Die Essigsäure hatte 16,25 p. C. Salze ausgezogen, deren Zusammensetzung sub b. steht, die Salzsäure zog 30,5 p. C. Salze aus, deren procentige Zusammensetzung unter c. steht und die Gesammtzusammensetzung ist unter d. enthalten.

B. Vom Iburger Mergel wurde nur der wässrige Auszug

quantitativ untersucht, da die qualitative Zusammensetzung des essigsauren und salzsauren Auszugs dem des Meller Mergels sehr ähnlich war. Wasser zog 0,085 p. C. lösliche Bestandtheile aus, deren Zusammensetzung unter e. steht.

	a.	e.		b.	c.	d.
Organische Materie u. lösl. Kieselerde	34,7	25,50	$\dot{Ca}\ddot{C}$	56,54	52,50	25,391
$\dot{Ca}\dddot{S}+2\dot{H}$	41,2	35,42		0,60	—	0,155
KCl	18,08	22,43	$\dot{Mg}\ddot{C}$	40,40	26,00	14,290
NaCl	6,02	10,63	$\dot{Fe}\ddot{C}$	0,63	12,36	3,890
NH_4Cl } MgCl }	Spur.	Spur.	$\dot{Mn}\ddot{C}$	1,00	2,75	1,00
CaCl	—	6,02	$\dot{K}$	0,70	1,18	0,469
$\dddot{\bar{Fe}}\dddot{\bar{Al}}$	Spur.	—	$\dot{Na}$	0,10	0,23	0,086
			$\dddot{\bar{Al}}$	Spur	4,36	1,330
			$\dddot{Si}\dot{H}$	—	0,56	0,170
					KCl	0,026
					NaCl	0,0086
					Organ. Stoffe mit $\dddot{Si}$	0,050
					Wasser	3,000
					NH_4Cl und MgCl	Spuren
					Thon und Sand	50,1344

C. Als je 25 Grm. der beiden Mergel, mit 1½ Pfd. Wasser übergossen, 36 Stunden lang mit Kohlensäuregas behandelt waren, hatte das Wasser folgende Bestandtheile von je 100 Grm. Mergel aufgenommen.

	Meller.	Iburger.
$\dddot{Si}$ und organ. Stoffe	0,0692	0,0220
$\dot{Ca}\ddot{C}$	0,7976	0,8608
$\dot{Mg}\ddot{C}$	0,0544	0,1596
$\dot{Fe}\ddot{C}$, $\dot{Mn}\ddot{C}$	Spuren	
$\dot{Ca}\dddot{S}+2\dot{H}$	(0,0590)	(0,0300)
$\dot{K}\ddot{C}$	0,0056	0,0288
$\dot{Na}\ddot{C}$	0,0052	0,0036
KCl	(0,0260)	(0,0190)
NaCl	(0,0086)	(0,0090)
$\dddot{\bar{Al}}$, NH_4Cl und MgCl	Spuren	
CaCl		0,0051
	1,0256	1,1379

Die eingeklammerten Zahlen sind aus der Analyse der wässrigen Lösungen interpolirt und das Mehrgewicht an Alkalien, verglichen mit dem der wässrigen Lösung, ist als kohlensaure Salze berechnet. Phosphorsäure wurde in keiner Lösung bemerkt.

---

11) *Analysen von Pflanzenaschen und des Bodens.*

Die Pflanzen, deren Asche E. Harms (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, 247) untersucht hat, waren in der letzten Hälfte des Monats September gesammelt. Die Analyse des Bodens, auf dem dieselben wuchsen, ist unter a. und b. aufgeführt.

	1. *Aster Tripolium. L.*				2. *Chenopod. maritim. L.*	
	Wurzelblätter.	Stengel.	Stengelblätter.	Blüthen.	Blätter u. jüngste Triebe.	Stengel.
Aschenprocente	14,94	8,66	16,22	9,41	31,86	24,27
					(Kohle u. Sand	Kohle u. Sand
(Kohle u. Sand	2,36	2,53	1,27	7,93)	6,63	6,92
	(Verlust 0,63	Ueberschuss 1,61	Verl. 0,63	Uebers. 1,41)	Verlust 0,89	Uebers. 0,73)
$\ddot{C}$	3,45	3,26	4,22	3,73	0,92	0,85
NaCl	65,51	68,49	60,18	30,30	71,86	76,91
KCl	3,67	14,08	—	—		
$\dot{Na}$	—	—	14,00	1,36	2,30	5,01
$\dot{K}$	13,62	2,53	6,15	25,41	4,39	3,13
$\dot{Ca}$	5,04	4,45	4,83	7,19	4,23	4,37
$\dot{Mg}$	2,19	2,22	1,67	5,67	6,59	1,97
$\overline{Fe}\ddot{P}$	1,14	2,12	2,34	4,06	4,26	2,47
$\dot{Mn}\overline{Mn}$	Spuren		Spuren		Spuren	
$\dddot{S}$	2,69	1,80	4,13	10,49	3,02	3,33
$\ddot{P}$	2,04	0,59	1,70	10,80		
$\dddot{Si}$	0,65	0,46	0,78	0,99	2,43	1,96

Der Boden a., auf welchem *Aster Trip.* wuchs, hatte 2,56 spec. Gew., enthielt 75,67 p. C. Wasser und reagirte alkalisch. Der Boden b., auf welchem *Chenopod. mar.* wuchs,

hatte 2,68 spec. Gewicht, enthielt 68,65 p. C. Wasser und reagirte ebenfalls alkalisch. Beide gehörten zum Stollhammer Groden oder Aussendeich, der vom Jahder Meerbusen abgesetzt ist und von einem dichten Rasen aus *Poa maritima* überdeckt wird. Der Letztere dient als Viehfutter und erneuert sich alljährlich ohne alle Zufuhr von Dünger.

Die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Bodens ist folgende in 1000 Theilen:

		a.	b.
Wasser (bei 200—225° C. entweichend)		13,16	12,45
	Huminstoffe	1,7	1,56
In Wasser löslich	NaCl	6,699	10,918
	$\dot{Na}$	1,211	0,981
	$\dot{K}$	0,159	0,094
	$\dot{Ca}$	0,788	0,364
	$\dot{Mg}$	0,435	0,311
	$\dddot{S}$	1,438	1,474
	$\dddot{Si}$	0,581	0,125
In verdünnter Salzsäure löslich	$\ddot{C}$	35,167	23,79
	$\dot{Na}$	3,163	2,835
	$\dot{K}$	2,015	1,329
	$\dot{Ca}$	56,776	42,596
	$\dot{Mg}$	3,775	2,885
	$\dddot{\overline{Al}}$	2,694	2,392
	$\dddot{\overline{Fe}}$	31,632	17,763
	$\dddot{S}$	2,327	2,164
	$\overline{P}$	0,327	0,417
	$\dddot{Si}$	3,063	2,316
Durch concentrirte Schwefels. aufschliessbar.	$\dddot{Si}$	225,709	233,064
	$\dot{Na}$	4,936	4,494
	$\dot{K}$	11,146	10,537
	$\dot{Ca}$	5,255	4,946
	$\dot{Mg}$	15,128	9,677
	$\dddot{\overline{Al}}$	85,872	78,279
	$\dddot{\overline{Fe}}$	54,936	47,312
	Sand	428,115	488,129

12) *Darstellung des Leucins aus dem Valeral.*

Wird der Aldehyd der Valeriansäure, das Valeral, mit Ammoniak verbunden und diese Verbindung mit Blausäure und Salzsäure so lange gekocht, bis die geschmolzene ölähnliche Masse verschwunden ist, so hat sich Leucin gebildet. Man entfernt die grössere Menge Salmiak durch Auskrystallisiren, die Salzsäure durch Bleioxydhydrat, das letztere durch Schwefelwasserstoff und verdunstet das Filtrat im Wasserbade. Der Rückstand, in heissem verdünnten Weingeist gelöst, liefert beim Erkalten kleine Blättchen, deren Zusammensetzung in 100 Th.

C	54,9
H	10,0

genau mit der des Leucins übereinstimmt.

Die Darstellung des Leucins auf diesem Wege gelingt so leicht und rein, dass H. Limpricht (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, 243) sie für die vortheilhafteste hält.

Nachstehende Bekanntmachung ist der Redaction zur Veröffentlichung zugegangen:

Die Unterzeichneten beehren sich hiermit zur Kenntniss zu bringen, dass die Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte, welche im Monat September d. J. in Wien hätte abgehalten werden sollen, der ungünstigen Gesundheitsverhältnisse wegen vertagt wurde.

Die Nachricht über Abhaltung der Versammlung im nächsten Jahr wird rechtzeitig kund gegeben werden.

Wien, den 18. August 1855.

Die Geschäftsführer der 32. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte.

Hyrtl. Schrötter.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.

